

SÉRIE A, N° 1352

N° D'ORDRE :

2216

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Constantin SALCEANU

Assistant à l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES SUBSTANCES
ORGANIQUES RENDUES LIQUIDES PAR FUSION.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 Juillet 1932, devant la Commission d'Examen

MM. COTTON. . . .	Président
MOUTON	} Examinateurs
DARMOIS	

PARIS

IMPRIMERIE LES PRESSES MODERNES

45, rue de Maubeuge

—
1932

SÉRIE A, N° 1352

N° D'ORDRE :

2216

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Constantin SALCEANU

Assistant à l'Université de Bucarest

1^{re} THÈSE. — PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DES SUBSTANCES
ORGANIQUES RENDUES LIQUIDES PAR FUSION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Juillet 1932, devant la Commission d'Examen

MM. COTTON. . . .	<i>Président</i>
MOUTON	} <i>Examineurs</i>
DARMOIS	

PARIS

IMPRIMERIE LES PRESSES MODERNES

45, rue de Maubeuge

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire .. M. MOLLIARD.

Profes. honcraires. }
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Électrotechnique générale.
F. WALLERANT ... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND . Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transforma-
tions.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
É. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANCEARD .. Botanique.
Léon BERTRAND ... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT ... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
N Étude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN .. Théories physiques.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHIEM .. Botanique.
A. GUILLIERMOND . Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.

E. PÉCHARD Chimie (Enseigt P. C. N.)
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY .. Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
H. MOUTON Chimie physique.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY Zoologie.
A. DEBIERNE Radioactivité.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
F. PICARD Zoologie (Évolution des
êtres organisés).
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités
et Physiques mathé-
matiques.

M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et
expérimentale.
De BROGLIE Théories physiques.
LABROUSTE Physique du Globe.
FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
PRENANT Zoologie.
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
BOURGUEL Chimie (P. C. N.).
COMBES Sciences natur. (P.C.N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MA MÈRE

Témoignage de profonde affection.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. COTTON

Membre de l'Institut

*En témoignage de ma reconnaissance et
de ma très respectueuse affection.*

A MES PROFESSEURS

Hommage de respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été entreprises dans le but d'étendre l'étude magnéto-optique — biréfringence magnétique et polarisation rotatoire magnétique — des substances organiques liquides aux substances organiques solides rendues liquides par fusion.

Les mesures de biréfringence magnétique des substances organiques aromatiques à noyau plus complexe que celui du benzène manquaient presque totalement. La tentative faite sur les mêmes substances à l'état fondu est la première de ce genre. Il est souvent difficile d'avoir des solutions bien concentrées (par rapport au solvant) et d'autre part la dissolution peut modifier la biréfringence spécifique.

On sait que les dérivés naphthaléniques, le triphénylméthane, le phénanthrène, etc., qui ont une structure moléculaire complexe, fort intéressante du point de vue de l'anisotropie moléculaire, sont solides à la température ordinaire. Il était donc très important de faire des recherches sur ces substances à l'état fondu.

Les corps sur lesquels nous nous sommes proposés de faire cette double étude sont pour la majorité à noyau naphthalénique. Outre cela, l'étude a été étendue aussi à d'autres composés organiques aromatiques, présentant, en ce qui concerne les atomes dans la molécule, des associations différant de celle du noyau naphthalénique.

Pour la majorité des corps étudiés, Perkin avait calculé déjà la rotation magnétique moléculaire pour la température de 15° en opérant sur des solutions de ces substances dans divers solvants.

Par ailleurs la loi d'additivité de Verdet n'est certainement qu'une loi approchée et elle devient grossièrement inexacte

lorsque les molécules dissoutes peuvent se polymériser, se dissocier ou s'associer aux molécules du solvant.

L'étude présente a donc pour objet de déterminer pour les corps expérimentés les constantes de Cotton-Mouton et celles de Verdet, ce qui fournit ainsi pour chacun d'eux une nouvelle donnée numérique caractéristique. En outre, une étude systématique de la variation avec la température a été entreprise, suivie jusqu'à un degré de température où le moyen de calorifugeage a permis de pouvoir maintenir la température bien constante. De plus, l'étude de la dispersion de la biréfringence magnétique et de la rotation magnétique a été faite pour les trois raies du mercure.

Enfin des vérifications théoriques ont été faites sur la constante K de température et sur la constante h d'Havelock pour la biréfringence magnétique.

Pour le seul cas du Naphtalène, pour lequel le coefficient de dépolarisation de la lumière diffusée est connu, on a cherché à calculer l'anisotropie magnétique d'après la formule de Ramanadham.

Dans le cas de la polarisation rotatoire magnétique, nous avons pris pour guide la théorie de de Mallemann, en cherchant à vérifier la loi de dispersion, l'invariant du champ et en calculant la constante de Verdet d'après les réfraktivités atomiques, pour trois noyaux différents.

Le travail suivant se divise donc en deux parties essentielles : dans la première partie je décris le dispositif expérimental et je rends compte des mesures de biréfringences magnétiques des substances organiques fondues ; la seconde partie comprend les mesures de la rotation magnétique des mêmes substances organiques.

Je dois dire en terminant que la construction du grand Electro-aimant de l'Académie des Sciences a ouvert une voie nouvelle dans toutes les recherches qui concernent le magnétisme et c'est à la réalisation de ce bel instrument que je dois d'avoir pu mener à bien ce travail.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne et à Bellevue (où se trouve le Grand Electro-aimant), sous la direction de M. Cotton. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à mes recherches et pour les précieux conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie Mme Ramart, professeur de Chimie organique,

M. Darmois, professeur de Physique, M. Mouton, professeur de Chimie Physique et M. de Mallemann, professeur à l'Université de Nancy pour l'intérêt et les facilités qu'ils m'ont données pour réaliser le présent travail.

Je remercie également M. Aubert, Chef de travaux, M. Andant, M. Dupouy, M. Freymann, M. Schérer et mes collègues du Laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont prêtée au cours de mes expériences, ainsi que tout le personnel du Laboratoire.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE

L'effet Cotton-Mouton. — En 1901 Kerr ⁽¹⁾ a observé que des particules divisées finement de Fe_3O_4 suspendues dans l'eau devenaient biréfringentes quand la lumière traversa le milieu normal aux lignes de forces d'un champ magnétique. Majorana ⁽²⁾, indépendamment découvrit le phénomène dans certaines solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique.

En 1905 A. Cotton et H. Mouton ⁽³⁾ trouvèrent le même phénomène pour les liquides purs. Ils observèrent qu'un liquide isotrope placé dans un champ magnétique se comporte optiquement comme un cristal uniaxe, ayant son axe optique le long des lignes de force. L'effet, qui porte leurs noms est en général petit ; il est analogue au phénomène électro-optique de Kerr et suit les mêmes lois.

Si n_e et n_o sont les indices de réfraction des composantes de la vibration lumineuse parallèle et perpendiculaire aux lignes de forces du champ magnétique dans la substance, alors, leur différence de phase D (qui est une mesure de la valeur de la biréfringence) après avoir traversé une longueur l de substance dans un champ uniforme H, est :

$$D = \frac{2\pi l(n_e - n_o)}{\lambda} = 2\pi CH^2,$$

⁽¹⁾ KERR, *Phil. Mag.* (4), 50, 346 (1875).

⁽²⁾ MAJORANA, *Rendic. R. Acad. Lincei*, 11, 374 (1902).

⁽³⁾ COTTON et MOUTON C. R. 141, 317, 349 (1905) ; 142, 203 (1906) ; 145, 229 (1907) ; *Ann. de Chem. et Phys.* 11, 145, 289 (1907).

où λ est la longueur d'onde de la lumière et C est la constante de Cotton-Mouton.

C , peut être positive ou négative et varie avec la substance, la longueur d'onde et la température. Cette loi de Cotton-Mouton a été vérifiée par divers expérimentateurs ⁽¹⁾.

THÉORIES DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES PURS

Théorie de l'orientation. — Cotton et Mouton à la suite des études expérimentales qu'ils ont poursuivies sur la biréfringence de Kerr, comme sur la biréfringence magnétique des liquides purs, ont adopté pour expliquer ces phénomènes l'hypothèse de l'orientation moléculaire. La théorie de ce phénomène se rattache à celle des liquides qui tiennent en suspension des particules (colloïdes, liqueurs mixtes) mais les éléments orientables soient cette fois beaucoup plus petits.

Les molécules des corps liquides s'orientent sous l'influence du champ. Le phénomène met en évidence une double anisotropie des molécules ; une, magnétique, qui détermine leur orientation, et une autre, optique, dont la conséquence immédiate est la biréfringence.

La théorie du diamagnétisme et du paramagnétisme donnée par Langevin en 1905 ne prévoyait d'orientation dans le champ que pour les molécules paramagnétiques, ceux-ci ayant en dehors du champ magnétique un moment magnétique résultant, permanent. Or, les corps pour lesquels Cotton et Mouton ont trouvés de biréfringence magnétique, étaient tous diamagnétiques ; les plus actifs, les corps aromatiques, sont même fortement diamagnétiques. Ces deux auteurs avaient fait remarquer que les molécules diamagnétiques peuvent s'orienter aussi sur l'action d'un champ magnétique par la suite de la formation sous l'action de ce champ d'un moment magnétique temporaire, proportionnel au champ même.

Langevin ⁽²⁾ dans une étude faite en 1910 sur les biréfringences électriques et magnétiques, a développé par le calcul

⁽¹⁾ SKINNER, *Phys. Rev.* 29 (1909) 541. — SZIVESSY, *Handbuch der Physik* 21.808-823 Julius Springer (1929).

⁽²⁾ *Le Radium*, tome VII, sept. 1910, p. 249.

la théorie de l'orientation et a comparé les résultats de cette analyse à ce que l'expérience avait fournis.

Langevin admet que les molécules ont la symétrie d'un ellipsoïde de révolution et néglige leurs actions mutuelles. Elles sont caractérisées par deux paramètres : l'un, relatif à la direction de l'axe, l'autre aux directions normales à l'axe. Au point de vue magnétique ou électrique ces paramètres représentent des moments (magnétiques ou électriques) ; au point de vue optique ils représentent des périodes de vibrations propres des électrons.

Sous l'influence du champ et de l'agitation thermique les molécules répartissent leurs axes d'une façon conforme à la loi fondamentale de la théorie cinétique donnée par Boltzmann. D'autre part, au moyen des équations qui ont permis à Langevin d'étudier la distribution dans l'espace des axes des molécules paramagnétiques placées dans un champ, on peut calculer la contribution qu'une molécule d'une orientation donnée apporte à la polarisation du milieu.

La sommation de ces quantités relative à l'ensemble des molécules réparties suivant la loi de Boltzmann permet de calculer les indices : indice moyen n , ordinaire n' et extraordinaire n'' , de la substance.

Les conclusions de la théorie sont les suivantes :

1. La biréfringence est proportionnelle au carré du champ, ce que l'expérience vérifie.

2. Le rapport des retards absolus $\frac{n' - n}{n'' - n} = -2$, rapport trouvé depuis pour la biréfringence électrique par Pauthenier, en tenant compte de l'électro-striction.

3. Si on suppose que la molécule contienne une seule espèce d'électrons ayant deux périodes propres caractéristiques, l'une dans le sens de l'axe et l'autre normalement à l'axe, on retrouve la relation de Havelock entre la biréfringence et l'indice de réfraction.

4. Pour définir l'anisotropie électrique ou magnétique d'une substance, Langevin la caractérise par des quantités de la forme $\frac{A - B}{A + 2B}$ ou A et B sont des paramètres suivant l'axe et normalement à l'axe. Si on les calcule dans l'hypothèse $K = n^2$ on obtient, comme il fallait s'y attendre des valeurs plus petites que l'unité.

5. La théorie conduit à la conséquence que les deux biré-

fringences décroissent quand la température s'élève, et de manière inégale.

6. Langevin trouve pour la constante de Cotton-Mouton l'expression suivante en fonction des deux anisotropies : optique et magnétique de la molécule :

$$C = \frac{S_m(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{10\pi k T n \lambda} \times \delta \delta_0,$$

où δ (anisotropie optique) $\frac{A - B}{A + 2B}$ et δ_0 (anisotropie magnétique) $= \frac{A' - B'}{A' + 2B'}$.

Formule de Langevin-Born. — La théorie de l'orientation, développée par Langevin et Born conduit, dans le cas général des molécules non uniaxes, à la formule suivante pour la constante de Cotton-Mouton :

$$C = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n\lambda} \cdot \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0} \left(1 + \frac{4}{3}\pi S_m\right)^2,$$

où n est l'indice de réfraction du milieu en dehors du champ magnétique, λ la longueur d'onde de la lumière, α_0 la polarisabilité, S_m la susceptibilité et θ_1, θ_2 des quantités définies par les relations :

$$\theta_1 = \frac{1}{45kT} [(A' - B')(A - B) + (B' - C')(B - C) + (C' - A')(C - A)]$$

$$\theta_2 = \frac{1}{45k^2T^2} [(m_1^2 - m_2^2)(A - B) + (m_2^2 - m_3^2)(B - C) + (m_3^2 - m_1^2)(C - A)].$$

Dans ces relations K est la constante de Boltzmann, T la température absolue, A, B, C , sont les moments induits dans la molécule le long des trois axes principaux de l'anisotropie optique, ou bien les trois axes principaux de l'ellipsoïde optique par unité de force électrique agissant le long de ces 3 axes ; A', B', C' , sont les moments magnétiques induits de la molécule par unité de force magnétique agissant dans les trois mêmes directions ; m_1, m_2, m_3 , sont les composantes du moment magnétique permanent le long de ces 3 directions. Alors, comme dans la plupart des substances S_m est très petit l'équation deviendra :

$$C = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{4n\lambda} \cdot \frac{\theta_1 + \theta_2}{\alpha_0}.$$

Dans le cas où $m = 0$ on a $\theta_2 = 0$. Si on remplace α_0 par sa valeur tirée de l'équation de Lorenz-Lorentz, l'expression de la constante de Cotton-Mouton devient :

$$C = \frac{3(n^2 - 1)^2}{80\pi\nu kT} \cdot \frac{(A' - B')(A - B) + (B' - C')(B - C) + (C' - A')(C - A)}{(A + B + C)^2}.$$

Pour évaluer le second membre de cette expression qui comprend les quantités A, B, C, A', B', C' , il est nécessaire de connaître les constantes optiques et magnétiques de la molécule le long de ses axes d'anisotropie.

Nous calculerons plus loin l'anisotropie magnétique du naphthalène en partant de ces considérations et en utilisant des données fournies par l'étude de la diffusion de la lumière.

Théorie de Raman-Krishnan pour les fluides denses ⁽¹⁾. — L'anisotropie optique et la polarisation de la molécule, envisagées dans la théorie de Langevin peuvent être calculées indépendamment l'une de l'autre : 1° par l'observation de la dispersion de la lumière ; 2° par la constante diélectrique de la vapeur de la substance examinée.

Raman et Krishnan font remarquer que la théorie de Langevin donne des valeurs de la constante de Kerr, calculées, en tenant compte des constantes moléculaires des substances prises à l'état gazeux (pentane, hexane, octane, sulfure de carbone, etc.) trop grandes, vis-à-vis des résultats fournis par l'expérience. On ne peut pas expliquer ce désaccord en supposant que l'anisotropie optique change, quand on passe de l'état liquide à l'état gazeux.

D'après Langevin, alors que la molécule prise individuellement est anisotrope, la matière polarisable autour d'elle est distribuée de telle façon, que le champ polarisant de la molécule est indépendant de l'orientation de celle-ci dans le champ, c'est-à-dire une distribution sphériquement isotrope. Raman et Krishnan croient que cette hypothèse est inexacte et qu'à l'anisotropie de la molécule elle-même il faut ajouter la distribution anisotropique de la matière polarisable dans le voisinage immédiat de la molécule. Ils supposent que l'orientation de la molécule détermine la distribution de la matière autour d'elle, et crée ainsi le champ de polarisation. Ils consi-

(1) RAMAN et KRISHNAN, *Proc. Roy. Soc. A.*, 113, 1927, p. 511.

dèrent donc que le champ polarisant autour d'une molécule dépend de la direction, c'est-à-dire de l'orientation de celle-ci.

En admettant l'anisotropie du milieu, c'est-à-dire du champ polarisant autour de la molécule, cela a comme conséquence une diminution de la grandeur de la biréfringence, comme celle qui donnerait une diminution apparente de l'anisotropie de la molécule.

Les expressions modifiées de Raman et Krishnan sont mieux d'accord avec les données expérimentales, que l'ancienne théorie, mais elles introduisent des quantités qui sont très difficiles à évaluer avec précision.

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES RENDUES LIQUIDES PAR FUSION

Beaucoup de substances pures, pour lesquelles il serait intéressant de connaître les valeurs de la biréfringence magnétique, sont solides à la température ambiante. Il est souvent difficile d'en avoir des solutions bien concentrées, et d'autre part la dissolution peut modifier la biréfringence spécifique ⁽¹⁾.

L'impossibilité d'étudier certains corps autrement qu'à l'état dissous a amené divers chercheurs à s'intéresser à la question de la biréfringence magnétique des solutions et des mélanges. La question s'impose aussi puisqu'on peut se demander si les molécules des liquides mêlés s'orienteront et agiront sur la lumière indépendamment les unes des autres, comme si les deux sortes de molécules avaient été placées dans deux tubes séparés mis bout à bout et traversés successivement par le faisceau de lumière.

La règle d'additivité indiquerait que la biréfringence magnétique d'une solution doit être proportionnelle à la concentration du corps « actif ». Or, l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. En effet, MM. Cotton et Mouton ont étudiés par

⁽¹⁾ A. COTTON et H. MOUTON, *Ann. de Ch. et de Phys.*, 30, 1913, p. 311. — G. SZIVESSY et M. RICHARTZ, *Ann. der Phys.*, 86, 1928, p. 393.

exemple un mélange de nitrobenzène et de tétrachlorure de carbone à environ 50 % en volume et ont constaté qu'il ne donne qu'une biréfringence égale à moins de $2/3$ de ce qu'on pouvait prévoir par la règle d'additivité. Des résultats analogues ont été obtenus avec des mélanges de nitrobenzène avec l'alcool ou l'acétone.

De l'autre côté, le naphthalène monobromé α donne au contraire avec le tétrachlorure de carbone une biréfringence un peu plus élevée que l'on pouvait prévoir. Il en va de même lorsqu'on le mélange au cyclohexane.

Il est donc utile de mesurer la biréfringence magnétique des corps purs rendus liquides par fusion. Il est bon d'autre part de faire en même temps des mesures sur la variation de la biréfringence avec la température ; cette variation qui a un intérêt théorique, n'ayant été étudiée jusqu'ici que pour très peu de substances.

J'ai mesuré la biréfringence magnétique de quelques substances organiques solides, rendues liquides par fusion, avec le grand électro-aimant de l'Académie des Sciences, en em, ployant des pièces polaires rondes de diamètre 6 cm. 09-écartées de 2 cm. 5 donnant pour un courant de 400 ampères un champ voisin de 43.000 gauss. Pour tous les liquides dont la transparence permettait des mesures, au moins pour le jaune et le vert du mercure par exemple β -méthyl-naphtalène, phénol, naphthalène et phénanthrène, j'ai employé des cuves de longueur 6 centimètres. Le but a été l'étude de la biréfringence avec la température et la dispersion, autant que possible pour les trois raies du mercure.

CHAPITRE II

MESURE DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES FONDUES

Théorie de la méthode. — Pour mesurer la biréfringence des substances organiques fondues, je me suis servi de la méthode de Sénarmont-Chauvin. Elle consiste à transformer une lumière polarisée elliptiquement en lumière polarisée rectilignement en interposant sur le trajet du rayon lumineux un quart d'onde et à déterminer la direction du plan de polarisation de la vibration rectiligne ainsi rétablie au moyen d'un analyseur à pénombres.

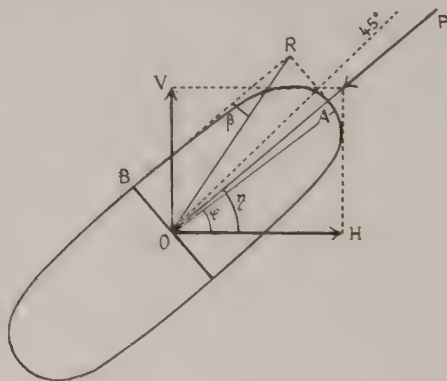


Fig. 1.

La vibration incidente monochromatique OP qui sort du polariseur fait dans le cas général un angle α avec la direction du champ appliqué OH. Elle est remplacée par ses deux com-

posantes normales OV et OH. Le milieu devenu biréfringent établira entre ces composantes la différence de marche δ :

$$\delta = e(n_e - n_o),$$

où e est l'épaisseur de la substance parcourue par la lumière et n_e, n_o sont les deux indices correspondant aux deux composantes.

A la sortie les deux composantes donneront une vibration elliptique, dont le grand axe OA fait un angle φ avec la direction des lignes des forces. Les équations suivantes :

$$(1) \quad \operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg} 2\eta \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda},$$

$$(2) \quad \sin 2\beta = \sin 2\eta \sin \frac{2\pi\delta}{\lambda},$$

permettent de calculer les angles φ et β dont la tangente ($\operatorname{tg} \beta = \frac{OB}{OA}$) représente le rapport des deux axes de l'ellipse.

Dans le cas particulier où $\eta = 45^\circ$ les relations nous donnent : $\varphi = 45^\circ$ c'est-à-dire que le grand axe de l'ellipse est dirigé suivant la vibration incidente. On a alors :

$$(3) \quad \beta = \frac{\pi\delta}{\lambda} \quad \text{ou} \quad \delta = e(n_e - n_o) = \frac{\lambda\beta}{\pi}.$$

La biréfringence est donc déterminée si on connaît β .

Pour déterminer l'angle β nous faisons tomber la vibration elliptique sur un quart d'onde disposé de telle sorte que les lignes neutres soient parallèles aux axes de l'ellipse, c'est-à-dire à 45° de la direction OH du champ. La vibration elliptique devient rectiligne et dirigée suivant l'une des diagonales OR du rectangle construit sur les axes de l'ellipse. L'angle de biréfringence β est celui entre les directions OR et la vibration incidente OA. Pour obtenir β on détermine l'azimut de la vibration rectiligne rétablie avec un analyseur à pénombres à deux plages.

Dispositions des appareils. — La disposition des appareils dont je me suis servi pour la mesure des biréfringences est celle réalisée par Cotton et Dupouy ⁽¹⁾. Le faisceau monochro-

¹⁾ COTTON et DUPOUY, *Comptes Rendus*, 190 (1930), p. 639.

matique polarisé à 45° des lignes de force traverse le liquide placé dans l'entrefer, un quart d'onde, puis un analyseur à pénombres porté par un cercle gradué en degrés et centièmes de degrés. Les diverses parties du dispositif sont les suivantes :

1. Une lampe à mercure à grand éclat, type Cotton, étudiée spécialement par l'auteur pour cette sorte de recherches.

2. Un séparateur de radiations, comprenant un prisme à sulfure de carbone à déviation constante, du modèle employé par De Mallemann.

3. Un polariseur à champ normal, qui est un prisme de Glazebrook.

4. Les cuves contenant la substance à étudier ; nous en parlerons plus loin.

5. Le quart d'onde est immergé dans un liquide approprié, suivant les indications de Chaumont, pour éviter les erreurs provenant de réflexions multiples. Il existe 3 quarts d'onde montés dans des garnitures métalliques pour les 3 radiations du mercure.

6. L'analyseur prévu pour 3 systèmes de plages formées de 3 lames demi-onde pour les 3 radiations du mercure ; ces 3 lames passent tour à tour devant un prisme de Glazebrook. On regarde ces plages à l'aide d'un viseur muni d'un œilleton. En arrière de l'oculaire du viseur un tube portant une loupe peut être appliqué sur l'œilleton et permet de s'assurer que la cuve est propre, que le liquide est limpide et qu'il n'y a pas de réflexions parasites empêchant les extinctions.

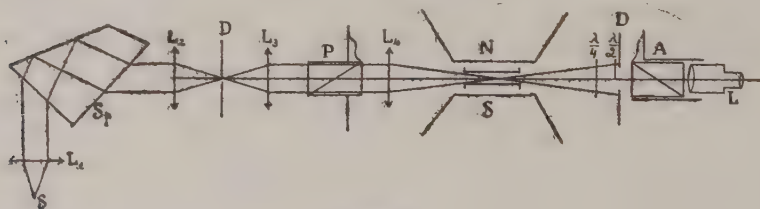


Fig. 2.

Le faisceau n'était pas tout à fait parallèle. On formait au milieu de l'entrefer à l'aide d'une lentille auxiliaire l'image du trou du monochromateur. Le parallélisme des rayons utilisés sur le diaphragme de l'analyseur était défini à $1/500$ radian, soit 6 minutes environ (fig. 2).

Cuves et système de chauffage. — Après d'assez nombreux essais nous avons choisi le type de cuve représenté par la figure 3.

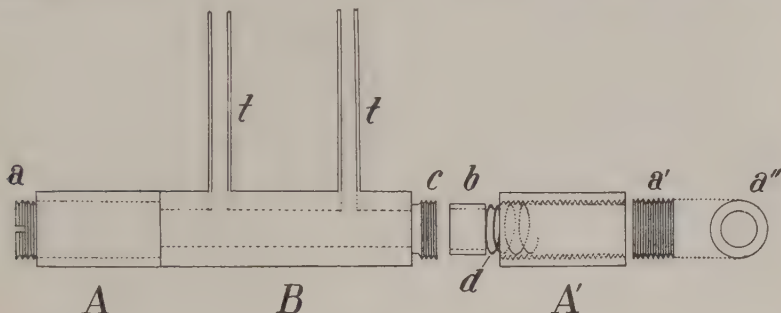


Fig. 3.

Cette cuve est en laiton non magnétique, dorée à l'intérieur, elle a 60 millimètres de longueur, 7 millimètres de diamètre intérieur et 16 millimètres de diamètre extérieur. Les faces (*c*) sont rendues bien parallèles, à un demi-minute près, par un procédé d'autocollimation.

Les fenêtres sont des couvre-objets ou bien des galets polarimétriques de pyrex de 10 millimètres de diamètre, maintenus contre la cuve par la bague (*b*) le ressort de platinoir ⁽¹⁾ (*d*) et la vis (*a*₁ *a'*). Lorsque la vis (*a*) est convenablement serrée, ces fenêtres ne montrent aucune trempe jusqu'à 300° environ. Un tube de laiton (*t*₁ *t*) brasé à l'argent sur la cuve constitue un réservoir pour la substance à étudier, ainsi qu'un support pour un thermomètre de précision ⁽²⁾.

J'ai fait construire également des cuves de longueur plus petite, de 4 centimètres et de 2 centimètres, dont je me suis servi pour les substances colorées.

⁽¹⁾ Des essais faits avec diverses colles pour la fermeture des cuves n'ont pas réussi. L'élévation de la température amène le dessèchement, puis le rétrécissement de la masse de colle, ce qui provoque des tensions dans les couvre-objets ou galets polarimétriques employés comme fenêtres. Ces tensions, qui varient avec la température, donnent naissance à des birefringences parasites très fâcheuses pour les mesures. D'autre part, quand la température baisse, il se produit, si l'on emploie des cuves métalliques, des fuites, dues au rétrécissement de la cuve.

⁽²⁾ J'ai remplacé le modèle avec deux tubes de pyrex, que représente la figure 3, par un autre, avec un seul tube de laiton; contrairement à ce que je pensais une cheminée suffit en outre, le modèle à une cheminée est plus commode pour l'adaptation du four électrique.

Les fours de chauffage sont construits de la même manière que ceux qui m'ont servi pour la mesure des rotations magnétiques. Ils ne diffèrent de ces derniers que par leur longueur qui est plus grande.

L'alimentation des fours se fait de la même manière que celle utilisée pour la rotation magnétique.

J'ai apporté le plus grand soin au calorifugeage des cuves ⁽¹⁾. Pour l'améliorer j'ai fait construire des manchons de quartz fondu vidés et argentés à l'intérieur. Le système était calorifugé par deux de ces manchons qui coulaient d'un côté et de l'autre de la cheminée. La partie du milieu qui restait libre (y compris la cheminée) était entourée de fil d'amiante.

Mesure de la température. — La température de la substance fondue est lue avec une lunette de grand grossissement (20 fois) sur un thermomètre de précision à tige mince (3 millimètres de diamètre) dont la boule plonge moitié à l'intérieur de la cuve, moitié dans la paroi.

On pouvait estimer de cette façon avec précision le dixième de degré.

Les mesures de température ont été faites lorsque celle-ci présente un palier, après la mise du champ.

L'égalisation de la température dans le liquide renfermant la cuve après fusion était constatée par l'observation de la petite image du tube donnée à travers l'analyseur par une lentille précédant ce dernier et par le viseur servant à observer les plages. Cette image, qui joue le rôle d'anneau oculaire et que l'on peut observer commodément avec la loupe amovible, décrite plus haut, est tout à fait circulaire et uniformément éclairée lorsque l'équilibre de température est atteint.

Réglage du polariseur. — La section principale du polariseur

⁽¹⁾ On a observé que si une cuve chauffée électriquement est maintenue à une température bien fixe, sans champ, on voit dès l'apparition du champ magnétique cette température baisser légèrement. Des essais préliminaires ont montré que ce phénomène n'est pas dû au changement de la résistance du fil de chauffage dans le champ. J'ai observé qu'une barre de métal, chauffée avec une flamme de gaz, loin du champ, montre le même phénomène, comme si elle avait été chauffée électriquement. De même, si on remplace l'action du champ magnétique par le moindre courant d'air, le même phénomène se produit. L'explication tient à ce que l'oxygène de l'air qui est para-magnétique, perd cette propriété quand il est chauffé, et l'air froid vient de prendre sa place ; d'où le courant qui produit le refroidissement.

doit être amenée à 45° de la direction des lignes des forces du champ appliqué pour que la vibration rectiligne qui en sorte éprouve un changement maximum. Quand cette vibration est parallèle ou perpendiculaire aux lignes de forces ce changement est nul.

On introduit donc sur le trajet du faisceau lumineux une cuve remplie de nitrobenzène et, le quart d'onde et la demi-onde étant enlevés, on s'arrange, en agissant simultanément sur le polariseur et l'analyseur de façon à ce qu'étant à l'extinction sans l'action du champ, ils restent à l'extinction quand celui-ci est mis. Il ne reste plus alors qu'à tourner le polariseur de 45 degrés.

Réglage de la lame demi-onde. — Cette lame rétablit la lumière sur la moitié du champ de vision lorsqu'elle est introduite sur le trajet du faisceau lumineux. On la tourne de façon à avoir l'extinction totale et on dépasse légèrement cette position d'un angle d'environ 1° pour le jaune et le vert et de 2° pour l'indigo du mercure. On tourne ensuite l'analyseur d'un angle α jusqu'à l'égalité des plages.

Réglage du faisceau lumineux. Elimination de l'effet Faraday. — Le réglage consiste à diriger le faisceau lumineux dans le plan équatorial de l'électro-aimant perpendiculairement aux lignes de force du champ. Si le faisceau n'est pas bien orienté, la composante du champ suivant le rayon produit une rotation magnétique qui change de sens en même temps que le courant circulant dans les bobines.

Ce réglage se fait en introduisant parallèlement aux pièces polaires un tube plein de CCl_4 , de façon que sa face d'entrée soit normale au faisceau éclairant. Le quart d'onde étant enlevé, on établit l'égalité des plages.

En lançant le courant dans l'électro-aimant, l'égalité est en général détruite : on déplace l'analyseur jusqu'à ce que l'égalité des plages soit obtenue. De cette façon on arrive à placer l'analyseur symétriquement par rapport au plan équatorial de l'électro-aimant.

On rabat ensuite le quart d'onde, et on met les plages à l'égalité.

Un second réglage, fait au commencement de chaque série de pointés, avec une nouvelle substance à étudier introduite dans le champ, a permis de constater que le faisceau reste toujours bien orienté.

En effet, en ramenant la section du polariseur parallèle ou perpendiculaire aux lignes de forces, et en établissant l'égalité des plages, le quart d'onde étant enlevé, l'introduction du champ ne doit pas détruire cette égalité.

Sensibilité. Causes d'erreur. — La précision avec laquelle on mesure l'angle de biréfringence dépend de l'angle de pénombres et de l'intensité de la lumière ⁽¹⁾. Le cercle gradué de l'analyseur étant muni d'un vernier donnant le centième de degré (0,6 minute) le retard le plus petit que je pouvais mesurer était :

$$\delta = \frac{\lambda \beta}{\pi} = \frac{\lambda}{18000}.$$

Les causes d'erreur qui interviennent dans l'appréciation de l'angle β tiennent au défaut d'exactitude des lames quart d'onde ⁽²⁾ et aux erreurs d'orientation des nicols et des lames quart d'onde et demi-onde.

Les quarts d'onde que j'ai employés construits par M. Rabinovitch ⁽³⁾ étaient exacts pour la radiation employée à 30 Å près. Le retard introduit par cette lame pour le jaune du mercure est :

$$\delta = \frac{\lambda}{4} \left(1 \pm \frac{30}{5780} \right) = \frac{\lambda}{4} \left(1 \pm \frac{5,2}{1000} \right).$$

La différence de phase sera :

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2} \left(1 \pm \frac{5,2}{1000} \right) = 90 \left(1 \pm \frac{5,2}{1000} \right) = 90^\circ \pm \frac{5,2 \times 90}{1000} = 90^\circ \pm \varepsilon,$$

ou :

$$\varepsilon = \pm 0^\circ,47.$$

L'angle β' mesuré avec l'analyseur à pénombres subira une correction donnée par la formule de Cotton et Mouton ⁽²⁾.

$$\operatorname{tg} 2\beta' = \operatorname{tg} 2\beta \cos \varepsilon.$$

⁽¹⁾ L. CHAUMONT, *Annales de Physique*, t. IV (1915), p. 61; t. V (1916), p. 17.

⁽²⁾ A. COTTON et H. MOUTON, *Annales de Chimie et de Physique*, 20 (1910), p. 275.

⁽³⁾ J. RABINOVITCH, *C. R.*, t. 186 (1928), p. 1432 et *Rev. d'Optique*, 3 mars 1931, p. 131.

Pour un angle de biréfringence de 4° on aura $\beta = 3^\circ 59' 58''$. La différence sera donc beaucoup plus petite que l'erreur d'expérience.

Une autre cause d'erreur à envisager à *priori* est due à l'orientation inexacte des nicols. En effet, si ceux-ci ne sont pas exactement à 45° du champ, la vibration incidente faisant un angle $\eta = 45^\circ \pm d\eta$ avec la direction du champ et l'axe de l'ellipse émergente un angle $\varphi = 45^\circ \pm d\varphi$, la relation

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \operatorname{tg} 2\eta \cos \frac{2\pi\delta}{\lambda}$$

nous permettra d'écrire pour des angles assez petits

$$d\varphi = \frac{d\eta}{\cos \frac{2\pi\delta}{\lambda}},$$

ou bien :

$$d\varphi - d\eta = d\eta \frac{1 - \cos 2\beta}{\cos 2\beta}.$$

Pour une erreur de $4'$ et une biréfringence de 4° on aura : $d\eta - d\varphi = 3''$ (par excès) erreur négligeable et on peut considérer que l'axe de l'ellipse et la vibration incidente se correspondent.

L'influence de la variation $d\eta$ sur la biréfringence β est donnée par la relation suivante (2 page 13)

$$\sin 2\beta' = \sin 2\beta \cos \varepsilon \quad (\eta = 45^\circ - \varepsilon).$$

Pour une erreur d'orientation des nicols égale à 1° on aura :

$$\sin 2\beta' = 0,9994 \sin 2\beta,$$

équation qui montre que cette erreur est également négligeable.

L'erreur de lecture commise était d'environ $2/100$ de degré pour le jaune et le vert du mercure et $4/100$ pour l'indigo, ce qui conduisait à une erreur totale absolue de 4 et $8/100$. Comme les valeurs moyennes d'angles de biréfringence étaient d'environ 5° pour le jaune et le vert du mercure et à peu près le double pour l'indigo, il s'ensuit que l'erreur relative totale reste toujours inférieure à $1/250$ pour toutes les radiations.

Correction due à la dilatation des cuves. — Comme dans le

cas de la rotation magnétique, cette correction est la principale à considérer. On rapporte toujours les biréfringences des divers substances à celle du nitrobenzène, pris dans des mêmes

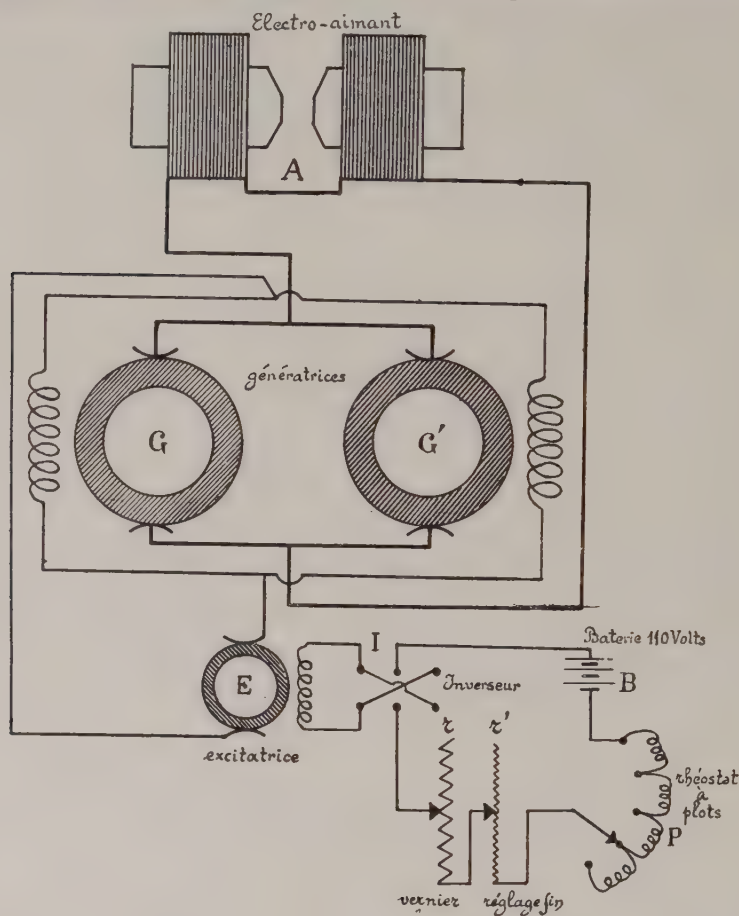


Fig. 4.

conditions de champ et de longueur de cuve. La biréfringence du benzène a été mesuré dans une cuve de laiton non-magnétique à la température de 20° , et les substances à étudier dans la même cuve, à diverses températures.

Pour une élévation de température de 100° , la cuve, 6 centimètres de longueur, subira un allongement moyen de $1,8 \times 10^{-3} = \frac{1}{555}$ de sa longueur. La correction de dilata-

ton, pour une élévation de température de 100° n'atteint donc pas la moitié de l'erreur relative possible des mesures.

La figure 4 ⁽¹⁾ montre le montage électrique employé pour la mesure de la biréfringence magnétique. L'électro-aimant ⁽²⁾ de l'Office National des Recherches scientifiques est alimenté par 2 génératrices couplées en parallèle (G, G'). Les inducteurs de ces génératrices couplées aussi en parallèle sont alimentés par une excitatrice (E), dont l'inducteur reçoit le courant d'une batterie d'accumulateurs de 110 volts.

La variation du courant dans l'électro-aimant s'obtient au moyen des rhéostats de réglage de l'inducteur de l'excitatrice.

Le circuit inducteur contient la batterie d'accumulateurs (B) un inverseur de courant (I) le rhéostat à plots (P), un rhéostat vernier (r) et le rhéostat de réglage fin (r').

Pour couper le courant qui passe dans l'électro-aimant, on coupe le courant d'excitation des génératrices. A cause du magnétisme rémanent des inducteurs, on n'arriverait pas à annuler le courant dans l'électro. On inverse alors l'excitation. Un courant de sens contraire tend à passer dans l'électro. Lorsque le courant est sensiblement nul dans celui-ci, on coupe l'excitation des machines et on peut aussi à ce moment couper sans danger les couteaux interrupteurs du circuit principal.

⁽¹⁾ Le schéma du montage électrique du grand électro-aimant a été mis très obligeamment à ma disposition par M. Gaston Dupouy, Docteur ès-sciences, du laboratoire de l'électro-aimant de Bellevue, je lui exprime ici toute ma gratitude.

⁽²⁾ A. COTTON, G. MABBOUX, *Le Grand Electro-aimant de l'Académie des Sciences*, Office national recherche industrielle, inventions, 1, avenue du Maréchal-Galliéni, Bellevue (Seine-et-Oise).

CHAPITRE III

MARCHE D'UNE EXPERIENCE

Avant de commencer une mesure, on devait s'assurer qu'on ne serait pas gêné par la trempe des galets qui constituent les fenêtres de la cuve. Pour cela on faisait un essai préalable de ces galets, en les adaptant pièce par pièce contre les parois de la cuve et chauffant alors, pour observer si dans chaque cas on n'observait pas les effets fâcheux de la trempe du verre. On a observé que si un galet présente une toute petite trempe initiale avant le chauffage de la cuve, cette biréfringence accidentelle du verre prend des grandes proportions au fur et à mesure que la température s'élève, rendant ainsi impossibles des mesures précises.

Cette trempe du verre varie d'ailleurs avec la température d'une façon tout à fait irrégulière, aussi est-il préférable de l'éliminer dès le commencement de l'expérience, en choisissant des galets convenables.

Les fenêtres que nous avons préférées, après un grand nombre d'essais, sont en pyrex, d'épaisseur $3/4$ millimètre,

Une fois qu'on est rassuré au point de vue de la trempe, on centre la cuve dans l'entrefer, on l'amène à la température désirée et on y introduit la substance à l'aide d'une pipette munie d'une poire en caoutchouc, ou bien en la faisant tomber en cristaux à l'aide d'un petit entonnoir. Dans le premier cas on n'introduit pas la substance directement dans la flamme pour ne pas l'altérer. On la fond, soit dans l'air chaud de la flamme, soit dans un liquide (huile minérale) porté à la température désirée.

Une fois que la substance est introduite dans la cuve, on observe l'anneau oculaire avec la petite loupe, signalée plus

haut, jusqu'à ce qu'il devienne rond et uniformément éclairé. A ce moment la température est uniforme à l'intérieur de la cuve et le thermomètre doit rester fixe. On regarde l'échelle thermométrique (bien éclairée à l'aide d'une lampe placée au-dessus de l'entrefer) avec la lunette placée près de l'analyseur, et on lit la température.

On fait une première mesure du point zéro, mesure résultant d'au moins 3 pointés. Ensuite, on lance le courant dans l'électro-aimant.

Si la température baisse, il faut attendre jusqu'à ce qu'elle se stabilise de nouveau. On lit la température et on fait au moins trois pointés pour un sens du courant dans l'électro-aimant. On inverse alors le sens du courant. La température ne doit pas changer. On répète les pointés au moins trois fois. Si la cuve est bien orientée dans le champ, il n'y a pas de raison pour que les valeurs des angles de biréfringence aient changé. On fait à nouveau une lecture au thermomètre. La valeur obtenue représente la température de l'expérience.

On coupe ensuite le courant de l'électro-aimant. Si la température monte un peu, il faut attendre qu'elle se stabilise de nouveau.

Les nouveaux pointés qui constituent la seconde mesure du point zéro doivent coïncider exactement avec les premiers pointés du point zéro si la trempe n'exerce pas son influence néfaste sur les mesures.

Le tableau suivant montre la façon dont a été conduite une mesure d'angle de biréfringence magnétique sur le phénanthrène à la température de 129°5. Les nombres de colonnes N_c et N_e correspondent aux deux positions du pôle nord de l'électro-aimant quand celui-ci est parcouru par le courant dans les deux sens opposés.

$$\lambda = 578 \text{ m}\mu.$$

t	sans H	N_c	N_e	sans H
130°	231,60	238,75	238,70	231,65
	64	74	67	64
129°	65	74	70	63
	63	73	71	62
129°5	231,63	238,74	238,69 ₅	231,63 ₅

$$\begin{aligned} \text{zéro} &= 231,63 \\ \beta_c &= 7,11 \\ \beta_e &= 7,06 \\ \beta &= 7,09 \end{aligned}$$

Les azimuts lus sur l'analyseur dont les moyennes ont servi à calculer les valeurs de β n'ont jamais différé entre eux de plus de 4 centièmes de degré.

Mesure de densité des substances organiques fondues. — J'ai effectué les mesures de densité des substances fondues par la méthode de la balance hydrostatique.

La balance utilisée est munie d'un microscope qui permet d'apprécier le dixième de milligramme par visée d'un fil situé sur l'aiguille de la balance ; ce 0 mgr. 1 s'obtient en déplaçant un cavalier sur l'un des bras de la balance.

Sous l'un des plateaux on suspend deux barreaux d'aluminium qui pénètrent dans une caisse au-dessous de la balance : ces deux barreaux sont reliés par une autre pièce d'aluminium au milieu de laquelle on fixe un fil d'argent de 0 mm. 05 de diamètre, à l'extrémité duquel se trouve un flotteur de quartz fondu de 5 millimètres de diamètre et 25 millimètres de hauteur. Ce flotteur plonge dans un petit tube cylindrique de pyrex, qui contient la substance à étudier, entouré d'un four à résistance ; on peut chauffer ainsi la substance jusqu'à 200°, et plus.

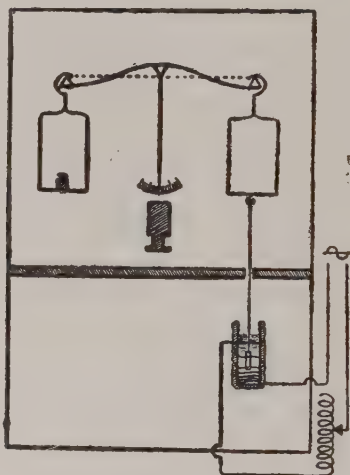


Fig. 5.

La résistance du four est enroulée en spirale, les spires allant en s'écartant vers le haut ; de cette façon le régime permanent établi, un thermomètre plongé à quelque hauteur que ce soit dans le récipient donne la même indication.

L'ensemble du four est calorifugé par un vase Dewar. Le dispositif schématique est montré par la figure 5.

Résultats des mesures de biréfringence magnétique sur quelques substances organiques fondues. — Les substances sur lesquelles j'ai opéré proviennent toutes de la maison Schuchardt, sauf le phénol qui est de fabrication Poulenc. C'est sur ces mêmes substances qu'on a étudié la rotation magnétique.

Dans les tableaux suivants, t représente la température de l'expérience ; β_j la valeur de la biréfringence mesuré pour la radiation jaune du mercure ; b , le rapport de β_j à la biréfringence du nitrobenzène, observée dans la même cuve et ramenée toujours à la température $t = 20^\circ$; C_m la valeur de la constante de Cotton-Mouton (en admettant pour le nitrobenzène à 20° la valeur $C_m = 2,46 \times 10^{-12}$ pour la raie jaune du mercure) et enfin $\frac{C_m}{d}$ le quotient de cette constante par la densité à la température de l'expérience.

Pour chaque corps on a fait en outre, à une température donnée, une mesure des valeurs de β_j et β_v et, quand le liquide le permettait de β_i (biréfringences pour les trois raies jaune, verte et indigo du mercure).

β -méthylnaphtalène Valeurs de				
t	β	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
36,5	4,075	+ 1,002	$2,46 \times 10^{-12}$	$2,54 \times 10^{-12}$
37,9	4,71	0,993	2,44	2,54
45,1	4,58	0,966	2,38	2,47
49	4,51	0,951	2,34	2,43
54,5	4,42	0,932	2,29	2,38
62,6	4,25	0,892	2,20	2,30
76	3,99	0,837	2,07	2,18
89	3,84	0,803	1,98	2,09

La variation avec la longueur d'onde a donné pour 62° C les résultats suivants :

Long. d'onde $m\mu$	Biréf. mag. en degrés	Valeurs relatives des biréfringences
578	4°,25	1
546	4°,55	1,07
436	6°,12	1,44

Naphtalène				
t	β_j	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
88,5	+ 3,83	+ 0,783	$1,93 \times 10^{-12}$	$1,99 \times 10^{-12}$
100	3,52	0,749	1,77	1,84
104,2	3,46	0,708	1,74	1,82
114	3,41	0,697	1,72	1,80
137,5	3,18	0,650	1,60	1,71
169	3,05	0,623	1,52	1,67

A la température de 106° on a trouvé en outre :

$$\beta_j = 3^{\circ},45 \quad \beta_v = 3^{\circ},81 \quad \text{d'où} \quad \frac{\beta_v}{\beta_j} = 1,10$$

Phénol (en neige de Poulenc)				
t	β_j	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
47°	+ 1,12	+ 0,235	$0,58 \times 10^{-12}$	$0,55 \times 10^{-12}$
64,5	1,05	0,221	0,54	0,53
87	0,96	0,202	0,49	0,49
97,5	0,87	0,183	0,45	0,45
118	0,80	0,168	0,41	0,42

A la température de 49° on a trouvé :

$$\beta_j = 1^{\circ},10 \quad \beta_v = 1^{\circ},15 \quad \text{d'où} \quad \frac{\beta_v}{\beta_j} = 1.045$$

Phénanthrène (produit Schuchardt)				
t	β_j	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
102°	+ 7°92	+ 1,669	$4,11 \times 10^{-12}$	$3,88 \times 10^{-12}$
115	7,51	1,581	3,89	3,69
129,5	7,09	1,492	3,67	3,52

La variation avec la longueur d'onde a donné pour 104° C les résultats suivants :

Long. d'onde $m\mu$	Biréf. mag. en degrés et cent. de deg.	Valeurs relatives des biréfringences
578	7°,85	1
546	8°,44	1,07 _s
436	11°,62	1,48

Les résultats relatifs aux deux carbures d'hydrogène étudiés mettent en évidence une grande augmentation de la biréfringence magnétique lorsqu'on passe du benzène au naphthalène et au phénanthrène, qui ont deux et trois noyaux benzéniques dans leur molécule.

Les corps dont il vient d'être question ne paraissent subir aucune modification lors de la chauffe ⁽¹⁾ : les points obtenus lors de la mesure de dispersion se placent bien sur les courbes obtenues au préalable, représentant la variation thermique de la biréfringence. Ces courbes varient d'un corps à l'autre : les points relatifs au phénanthrène et au phénol, dans l'intervalle de température où les observations ont été faites sont sensiblement en ligne droite, tandis que les points représentant les valeurs de β_j pour le naphthalène à diverses températures se disposent nettement sur une courbe tournant sa convexité vers l'axe des t .

(1) On observe avec d'autres substances un tel changement lorsqu'on les soumet à des chauffes et des refroidissements alternés (alcool cinnamique, diphenylpropène) ; ce changement (polymérisation sans doute) peut augmenter, par exemple, du quart de sa valeur la biréfringence mesurée au début.

Les quatre courbes de la figure 6 représentent les variations avec la température de la constante de Cotton-Mouton pour 4 corps : le phénol, le β -méthylnaphtalène, le naphtalène et le phénanthrène.

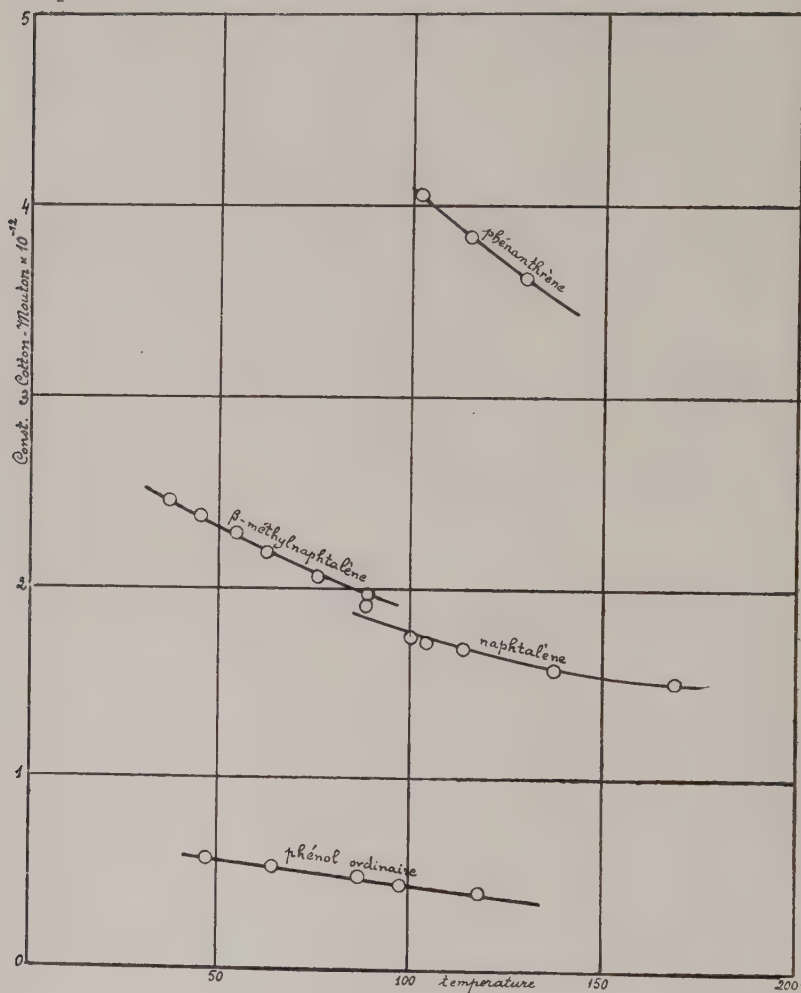


Fig. 6.

Dans ce qui suit, je vais exposer les résultats que j'ai obtenu en travaillant sur les corps suivants : l' α -nitronaphtalène, le α et β -naphtonitrile, le diphenyle, le triphénylméthane et le benzyle.

Les trois premiers corps ainsi que le dernier, étant jaunes à l'état fondu, j'ai employé des cuves de 2 centimètres de longueur seulement. Ces cuves remplies avec du nitrobenzène donnaient à 20° une biréfringence $\beta = 1,37$, ce qui correspond à un champ magnétique moyen de 39000 gauss.

Les trois premiers corps étudiés ont des biréfringences qui ne se modifient pas pendant qu'on les maintient fondus, et se prêtent à une étude de la biréfringence en fonction de la température. Les résultats sont donnés dans les tableaux suivants (pour le jaune du mercure).

α -naphtonitrile (présente le phénomène de surfusion)				
t	β_j	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
29°	2,64	1,927	$4,74 \times 10^{-12}$	$4,39 \times 10^{-12}$
70°	2,17	1,577	3,88	3,65
105°	1,82	1,329	3,29	3,14
140°	1,50	1,095	2,70	2,62
165°	1,44	1,050	2,59	2,55

β -naphtonitrile				
t	β_j	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
68°	3	2,185	$5,39 \times 10^{-12}$	$5,09 \times 10^{-12}$
87°	2,77	2,027	4,96 *	4,72
100°5	2,46	1,801	4,40	4,22
125°	2,19	1,603	3,90	3,80
149°	2,08	1,508	3,68	3,62

α -nitronaphtalène				
t	β_j	b	C_m	$\frac{C_m}{d}$
64°	2,67	1,948	$4,79 \times 10^{-12}$	$3,96 \times 10^{-12}$
80°5	2,24	1,633	4,02	3,35
108°5	1,96	1,436	3,52	2,99
146°5	1,62	1,172	2,91	2,54

Les trois courbes de la figure 7 représentent ces variations, elles ont la même allure que celles des corps étudiés antérieurement, tournant toujours leur convexité vers l'axe des températures.

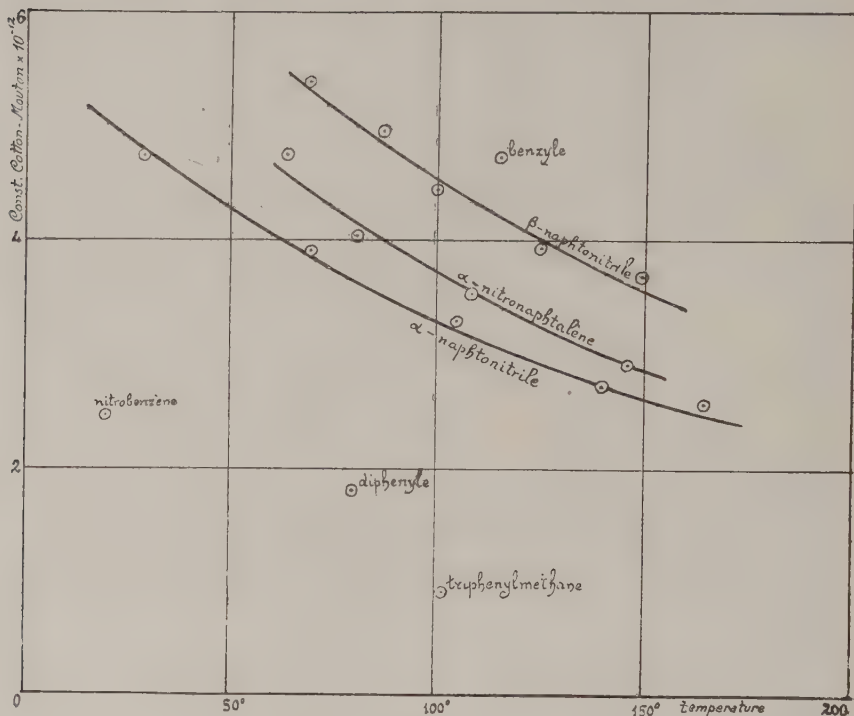


Fig. 7.

Les trois corps présentent une biréfringence magnétique beaucoup plus grande à épaisseur égale, que celle du nitrobenzène : cette dernière est indiquée dans la figure pour la température de 20°.

Les constantes spécifiques de biréfringence $\frac{C_m}{d}$ (pour la température de 100°), de l' α -nitronaphtalène ($3,09 \times 10^{-12}$), de l' α -naphtonitrile ($3,10 \times 10^{-12}$) et du β -naphtonitrile ($4,29 \times 10^{-12}$) comparée à celle du naphtalène ($1,84 \times 10^{-12}$), montrent l'influence additive des radicaux monosubstitués NO_2 et CN introduits dans le noyau naphtalénique ; on généralise ainsi les faits constatés par MM. Cotton et Mouton sur le noyau benzénique. En même temps, on voit que l'influence du radical CN est plus marquée pour la position β que pour l' α .

D'après nos mesures et celles de M. Rabinovitch, on constate aussi que si l'on introduit dans le noyau naphthalénique le radical CH_3 dans les deux positions α et β , c'est encore dans ce cas le dérivé β qui a la plus grande constante spécifique ($1,93 \times 10^{-12}$ à 100°). Mais si l'on compare leurs deux constantes spécifiques à celle du naphthalène, on constate que la substitution de ce radical n'entraîne pas exactement dans les deux cas les mêmes changements de la constante spécifique que MM. Cotton et Mouton trouvaient pour les dérivés du benzène : l' α -méthyl-naphthalène a une constante spécifique ($1,87 \times 10^{-12}$ à 16°) inférieure à température égale à celle du naphthalène.

Quant aux trois derniers corps étudiés : le diphenyle, le triphénylméthane et le benzyle, j'ai constaté pour tous les trois un changement de l'angle de biréfringence avec le temps de chauffe. On avait d'abord tracé la courbe de variation avec la température, en faisant croître progressivement cette dernière jusqu'à une valeur donnée. En opérant ensuite en sens inverse, par refroidissement, on a constaté qu'on ne retrouvait pas la même valeur, mais une valeur beaucoup plus petite. *Ces substances changent donc de structure moléculaire sous l'influence de la chauffe, et la biéfringence magnétique constitue un moyen physique de se rendre compte de ce changement.*

Pour expliquer cette modification de la substance on peut envisager l'hypothèse d'une oxydation sous l'influence prolongée de la chauffe. Il sera intéressant, par suite, de reprendre les expériences sur les mêmes corps chauffés dans une atmosphère d'un gaz inerte.

Pour donner une idée de la grandeur de l'anisotropie moléculaire de ces trois corps, nous nous bornerons à indiquer les valeurs des constantes de Cotton-Mouton relatives à une seule température, choisie dans chaque cas près du point de fusion, afin que les substances n'aient pas le temps de s'altérer :

Diphényle	Triphénylméthane	Benzyle
$C_m = 1,79 \times 10^{-12}$	$C_m = 0,89 \times 10^{-12} (102^\circ\text{C})$	$C_m = 4,72 \times 10^{-12} (116^\circ\text{C})$

La variation de la biréfringence magnétique en fonction de la température du diphenyle est anormale ; elle a paru insensible d'après nos expériences.

Pour être sur de ce fait, nous avons opéré en chauffant à

80° au-dessus du point de fusion de la substance, et coupant alors le courant de chauffage de la cuve. Le champ étant alors établi, nous avons observé les plages en même temps qu'on observait le thermomètre à l'aide d'une lunette située près de l'analyseur. Les plages sont restées parfaitement égales, jusqu'au moment où la substance venant à se solidifier, la formation de petits cristaux a provoqué la dépolarisation de la lumière.

Quant au benzyle, ce corps présente la plus grande biréfringence des corps étudiés par nous. La biréfringence électrique de ce corps a été mesurée en solution benzénique par M. R. de Mallemann ⁽¹⁾ : il arrivait à cette conclusion que la constante de Kerr du benzyle est négative et supérieure en valeur absolue à celles de tous les autres corps négatifs connus. Il interprétait ce résultat théoriquement en admettant que le benzyle a un grand moment permanent (structural) et simultanément une forte anisotropie induite.

Mais cette grande biréfringence magnétique du benzyle n'est pas stable : après un assez long temps de chauffe (une heure) on trouve qu'elle a presque disparu complètement : il s'agit ici encore d'un corps que le chauffage modifie profondément.

La variation de la constante de température de la biréfringence magnétique pour quelques substances organiques fondues.

— La variation avec la température de la constante Cotton-Mouton, λ étant constant, a été étudiée dans divers liquides ⁽²⁾. Les résultats s'accordent approximativement avec la théorie.

L'équation de Langevin-Born peut être écrite sous la forme :

$$C = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda kT} \cdot \frac{(A - B)(A' - B') + (B - C)(B' - C') + (C - A)(C' - A')}{A + B + C}$$

où C représente la constante Cotton-Mouton, n , l'indice de réfraction, A, B, C et A'B'C' les moments optique et magnétique induits le long des trois axes perpendiculaires des ellipsoïdes optique et magnétique de la molécule, pris par unité de force. Elle devient

$$C = K \frac{d(n^2 + 2)^2}{nT},$$

⁽¹⁾ R. DE MALLEMANN, *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 709.

⁽²⁾ COTTON-MOUTON, *Annales de Phys.*, 20 (1910), p. 235. — SZIVESSY, *Am. der. Phys.*, 68 (1922), p. 127 et 69 (1922), p. 231,

dans le cas où l'on suppose que les anisotropies optique et magnétique de la molécule sont indépendantes de la température. Dans cette expression d est la densité et K une constante indépendante de la température absolue T .

J'ai essayé de vérifier cette formule dans le cas du naphthalène, du β -méthyl-naphtalène et du phénanthrène. J'ai obtenu les nombres suivants ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$) :

T	d	n	$C \times 10^{12}$	$K \times 10^{13}$
naphtalène				
356°	0,969	1,5917	1,95	550
384°5	0,951	1,5760	1,74	553
398°	0,940	1,5695	1,66	547
438°	0,912	1,5467	1,56	598
461°	0,889	1,5330	1,50	628

T	d	n	$C \times 10^{12}$	$K \times 10^{13}$
β — méthyl-naphtalène				
307°	0,969	1,6056	2,48	600
322°	0,960	1,5997	2,34	603
351°5	0,949	1,5864	2,06	593
373°	0,938	1,5750	1,90	594
phénanthrène				
373°	1,058	1,6600	4,11	1060
403°	1,046	1,6502	3,67	1046
423°	1,030	1,6395	3,40	1040

De ces nombres il résulte que pour des températures pas trop différentes de celles du point de fusion, K reste constant. Pour des températures supérieures, K varie sensiblement. Dans le cas du naphthalène, K croît. Or, K dépend des deux anisotropies : optique et magnétique, et pour l'anisotropie optique, Ramashandra Rao ⁽¹⁾ en travaillant sur quelques corps orga-

⁽¹⁾ RAMASHANDRA RAO, The scattering of light by liquids at high temperatures, *Indian Journ. of. Phys.*, 2 (1927), 7-24.

niques, appartenant, il est vrai, à la série aliphatique, avait trouvé que lorsque la température s'élève beaucoup, l'anisotropie optique augmente de plus en plus vite. S'il en est de même pour le naphthalène fondu, l'accroissement marqué de K que nous constatons ici se trouve rattaché au fait que les caractères de la diffusion de la lumière par les liquides se rapprochent de celle qu'on observe pour les gaz, lorsqu'on se rapproche du point critique.

La variation de la constante d'Havelock pour quelques substances organiques fondues. — La même équation de Langevin-Born, citée plus haut, se réduit à l'expression qui représente la loi d'Havelock

$$C = h \frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda},$$

si les anisotropies magnétique et optique des molécules ne changent pas avec la longueur d'onde.

Divers auteurs ont vérifié cette loi. J'ai cherché, moi-même, à vérifier la constance de h pour deux corps fondus : le β -méthyl-naphtalène et le phénanthrène. J'ai obtenu les nombres suivants :

t	λ	n	$C \times 10^{12}$	$h \times 10^{12}$
β — méthyl-naphtalène				
70°5	578	1,5882	2,13	843
	546	1,5930	2,28	839
	436	1,6248	3,07	807
phénanthrène				
116°5	578	1,6555	3,84	1213
	546	1,6630	4,13	1203
	436	1,7100	5,68	1144

Le tableau montre une décroissance de cette constante avec la longueur d'onde, décroissance constatée également par MM. Cotton et Mouton et par M. Szivessy ⁽¹⁾ dans le seul cas du nitrobenzène.

⁽¹⁾ COTTON-MOUTON, *Ann. de Phys.*, 20 (1910), p. 213. — SZIVESSY, *Ann. der. Phys.*, 69 (1922), 231.

Le tableau suivant représente les mesures faites par Cotton et Mouton sur le nitrobenzène, avec six longueurs d'onde, en vue de vérifier la constance de cette loi. La dernière colonne représente des quantités qui doivent rester constantes si cette loi est exacte.

Longueurs d'onde	Indices	Valeurs de $\beta\lambda$	$\frac{\beta\lambda n}{(n^2 - 1)^2}$
6563	1,5455	571	45,8
5893	1,5524	571	45,8
5779	1,5537	578	44,9
5461	1,5585	589	44,9
4861	1,5713	613	44,6
4358	1,5872	641	44,1

Les quantités de la dernière colonne décroissent moins rapidement que dans le cas du β -méthyl-naphtalène et du phénanthrène.

Dans le cas du nitrobenzène cette décroissance atteint ⁽¹⁾ 2 % en valeur relative, dans le cas du β -méthyl-naphtalène 4 %, et dans le cas du phénanthrène 6 %. Il semble donc que la constante d'Havelock subit une diminution de plus en plus grande au fur et à mesure qu'on passe du noyau benzénique au noyau naphtalénique et de celui-ci au noyau phénanthrénique.

Calcul de l'anisotropie magnétique de la molécule de Naphtalène. — Conformément à la théorie de l'orientation la biréfringence magnétique est l'effet combiné des deux anisotropies de la molécule : optique et magnétique. La diffusion de la lumière nous renseigne sur l'anisotropie optique de la molécule par un chemin tout à fait indépendant de celui de la biréfringence magnétique.

Il est possible, en faisant divers suppositions de calculer l'anisotropie magnétique en partant de données sur la diffusion de la lumière et sur la biréfringence magnétique.

Or, comme l'anisotropie optique δ — déduite des mesures de dépolarisation de la lumière diffusée — des corps organiques

(1) En prenant pour le nitrobenzène le même intervalle (578 my-436 my).

fondu n'est déterminée que pour le naphtalène fondu à 80°, j'ai calculé l'anisotropie magnétique de cette molécule suivant le procédé que Ramanadham ⁽²⁾ a employé pour calculer l'anisotropie des corps de la série aliphatique.

En effet, conformément à la théorie de Langevin-Born, nous avons

$$C_m = \frac{n_e - n_o}{\lambda H^2} \\ = \frac{3(n_o^2 - 1)^2}{80\pi n_o \lambda k T \nu} \cdot \frac{[(A-B)(A'-B') + (B-C)(B'-C') + (C-A)(C'-A')]}{(A+B+C)^2},$$

où A, B, C sont les moments induits le long des trois axes principaux de l'ellipsoïde optique des molécules par unité de force électrique de l'onde lumineuse incidente, agissant respectivement le long des trois axes, et A'B'C' étant les moments magnétiques induits dans la molécule par l'unité de force magnétique agissant dans les mêmes directions. H, est le champ magnétique extérieur, λ la longue d'onde de la lumière, κ est la constante de Boltzmann, T la température absolue, ν le nombre des molécules par unité de volume, n l'indice de réfraction du liquide en absence du champ, n_e et n_o les deux indices de la substance devenue biréfringente uniaxe.

Les quantités A, B, C sont liées à l'indice de réfraction du liquide n par la relation :

$$\frac{A+B+C}{3} = \frac{3}{4\pi\nu} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

La première équation prend donc la forme :

$$C_m = + \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda k T} \cdot \frac{[(A-B)(A'-B') + (B-C)(B'-C') + (C-A)(C'-A')]}{A+B+C},$$

Si on suppose que la molécule possède un axe de symétrie de sorte que $A = B$ et $A' = B'$ on a :

$$C_m = - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda k T} \cdot \frac{A - C}{2A + C} [3C' - (A' + B' + C')].$$

En désignant par δ l'anisotropie optique de la molécule on a :

$$\delta = \frac{A^2 + B^2 + C^2 - AB - BC - CA}{(A+B+C)^2},$$

(2) RAMANADHAM, *Indian Journal of Physics*, vol. IV, 1929-1930, p. 15.

d'où :

$$\delta = \left(\frac{A - C}{2A + C} \right)^2,$$

en tenant compte de ce que $B = A$.

En substituant la valeur de δ dans l'expression de C_m nous obtenons

$$C_m = - \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{60n\lambda kT} \sqrt{\delta} \times 2(C' - A').$$

Les valeurs $A'B'C'$ sont liées à la susceptibilité du milieu par unité de volume X par l'expression :

$$\frac{A' + B' + C'}{3} = \frac{X}{v} \quad \text{qui devient ici} \quad \frac{2A' + C'}{3} = \frac{X}{v}.$$

En la mettant dans l'expression de C_m et en résolvant par rapport à $\frac{C'}{A'}$ on obtient finalement :

$$\frac{C'}{A'} = \frac{X(n^2 - 1)(n^2 + 2)\sqrt{\delta} - 20vC_m \times n\lambda kT}{X(n^2 - 1)(n^2 + 2)\sqrt{\delta} + 10vC_m \times n\lambda kT}.$$

Cette expression peut nous donner une idée de l'ordre de grandeur de l'anisotropie magnétique de la molécule, par le rapport des moments magnétiques induits C' et A' . Toutes les valeurs du second membre sont en effet connues. La valeur de δ peut être tirée des mesures de diffusion de la lumière ⁽¹⁾. Quant aux valeurs des susceptibilités diamagnétiques des substances organiques, elles peuvent être calculées approxima-

⁽¹⁾ La valeur de l'anisotropie optique de la molécule de naphthalène a été tirée du livre : *La diffusion moléculaire de la lumière*, par J. CABANNES (Les Presses Universitaires de France) (1929), p. 251. Elle est donnée pour l'état liquide à 80° et a comme valeur $\delta \times 10^3 = 71$.

⁽²⁾ Les autres facteurs qui entrent dans l'expression de l'anisotropie magnétique sont :

$$\begin{aligned} v &= 46 \times 10^{20}; & \lambda &= 578 \times 10^{-7}; & K &= 1,37 \times 10^{-16}; \\ T &= 353; & C_m &= 2,04 \times 10^{-12}; & X &= 70,26 \times 10^{-8}; & \sqrt{\delta} &= 0,266; \\ & & d_{80} &= 0,98; & n &= 1,593. \end{aligned}$$

Le nombre des molécules par centimètre cube a été calculé à l'aide de la formule $\nu = \frac{Nd}{M}$, où N est le nombre d'Avogadro, d la densité (80°) et M le poids moléculaire.

tivement à partir des valeurs assignées par Pascal pour les divers atomes.

Ainsi on a pour :

$$C = -6 \times 10^{-6}, \quad H = -2,95 \times 10^{-6}.$$

Le tableau suivant donne les valeurs de l'anisotropie optique et magnétique de quelques substances organiques. A la fin, on a ajouté la valeur de l'anisotropie magnétique du naphthalène, calculée d'après la formule de Ramanadham.

Ce tableau montre que les composés aliphatiques ont une anisotropie magnétique faible vis-à-vis des composés aromatiques. Les petites valeurs de la biréfringence magnétique de ces composés s'expliquent aussi par les petites valeurs de leur anisotropie optique : on sait que d'après l'expression de Langevin la biréfringence magnétique (ou électrique) est proportionnelle aux produits des deux anisotropies, optique et magnétique (ou électrique).

On voit sur ce tableau que $\frac{C'}{A}$ est plus petit que l'unité dans le cas des biréfringences négatives, et plus grand que l'unité dans le cas des biréfringences positives. Cela signifie tout simplement que dans le cas des biréfringences négatives des molécules, la direction de susceptibilité optique maximum coïncide avec la direction de susceptibilité magnétique maximum. Dans le cas de biréfringences positives des molécules, la direction de susceptibilité optique maximum coïncide avec la direction de susceptibilité magnétique minimum.

En général, une croissance de l'anisotropie magnétique correspond à une croissance de l'anisotropie optique. Cela est rendu visible par le passage des hydrocarbures aux cétones, acides gras, esthers d'acides gras et enfin aux dérivés aromatiques.

Pour les composés aromatiques on constate (pour le *m*-xylène par exemple) une croissance de l'anisotropie optique par rapport au benzène et une diminution de l'anisotropie magnétique par rapport au même corps.

Pour le naphthalène, on trouve une grande augmentation de l'anisotropie optique vis-à-vis du benzène, pendant que l'anisotropie magnétique croît dans une proportion beaucoup plus petite.

On explique ainsi le fait que la biréfringence magnétique du naphthalène est plus grande que celle du benzène, en faisant

Tableau des anisotropies magnétiques et optiques de quelques substances organiques liquides

Substance	$\delta \times 10^3$ liquide	$\frac{C'}{A'}$	$C \times 10^{14}$ liquide	Substance	$\delta \times 10^3$ liquide	$\frac{C'}{A'}$	$C \times 10^{14}$ liquide
<i>Hydroc saturés</i>							
Pentane	3,1	0,96	—	Acides gras			
Heptane	2,3	0,91	—	Acide formique.....	47	1,29	6,5
Octane	2,2	0,89	—	» acétique.....	36,2	1,04	2,7
				» propionique.....	20,1	1,06	2,7
				» butyrique.....	16,5	1,04	1,8
<i>Eau et alcools saturés</i>							
Eau	5,53	0,81	—	Ethers d'acides gras			
Alcool méthylique	3,90	0,75	—	Formiate d'éthyle.....	11,3	1,01	0,7
» éthylique	2,2.	0,88	—	» de propyle.....	5,7	1,10	2,7
» propylique	2,4	0,91	—	Acétate d'éthyle.....	7,4	1,04	1,0
» butylique	2,1	0,84	—	» de propyle.....	6,4	1,05	1,4
				<i>C'omposés aromatiques</i>			
<i>Ethers</i>							
Ethyle ether	3,2	0,88	—	Benzène.....	22,5	2,10	75
				Toluène.....	21,5	1,94	67,1
				m-xylène.....	24,0	1,80	63,3
<i>Cétones</i>							
Acétone.....	8,6	1,28	4,1	p-Xylène.....	26,0	1,80	65,3
Diéthyle cétone	13,4	1,06	2,7	Chloro-benzène.....	26,5	1,90	84,4
				Bromo-benzène.....	31,5	1,50	72,7
				Nitrobenzène.....			235,0
				Naphtalène (80°).....	71	2,41	204,0

appel à la formule, déduite de la théorie de Langevin, de la constante de Kerr (ou bien Cotton-Mouton pour le champ magnétique) qui est donnée en fonction des deux anisotropies, optique et magnétique. Elle est proportionnelle au produit de ces deux anisotropies.

CHAPITRE IV

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES RENDUES LIQUIDES PAR FUSION

Variation avec la température. — MM. Cotton et Mouton ont fait une étude systématique des variations de la biréfringence magnétique avec la température pour le nitrobenzène pris entre 6°4 et 53°9. Lorsque la température s'élève, la biréfringence diminue comme on l'avait prévu théoriquement, mais de moins en moins rapidement. La diminution relative au voisinage de 20° (10° — 25°) est d'environ 1 /135 par degré.

Les mêmes auteurs ont étudié aussi la variation de la biréfringence magnétique en fonction de la température pour le naphthalène monobromé α , pour le salol et pour le bétol. Ils ont constaté que cette variation a toujours le même signe, mais que sa grandeur varie suivant les cas. Cette dernière constatation MM. Cotton et Mouton l'expliquent par le fait que la biréfringence magnétique dépend à la fois de l'orientation sous l'influence du champ et des propriétés optiques des corps. Or, la biréfringence d'un liquide placé dans le champ est liée à son indice hors du champ, par la relation de Havelock. Comme la variation thermique de l'indice est différente pour divers corps, il ne faut pas être surpris que pour chacun d'eux la variation thermique de la biréfringence magnétique ne soit pas la même.

La figure 5 montre nettement que la diminution absolue de la biréfringence magnétique avec la température croît quand

on passe du noyau benzénique au noyau naphthalénique et de ce dernier au noyau phénanthrénique.

Si on cherche la diminution relative par degré en se servant de la relation $\frac{\Delta \rho}{\rho \Delta t}$, les résultats semblent être les mêmes.

Ainsi pour le phénol ordinaire, la courbe en fonction de la température étant presque une droite, la diminution relative est d'environ $1/254$ par degré. Pour le naphthalène cette diminution est de $1/245$ dans l'intervalle de température 100° - 110° . Enfin pour le phénanthrène on a pour l'intervalle 102° - 115° une diminution de $1/239$ par degré. Comme la courbure est très petite, on voit que la pente relative est pour tous ces corps à peu près la même et en moyenne égale à $1/245$.

Si nous passons aux trois autres corps étudiés en fonction de la température, nous constatons que pour tous les trois : l' α -nitronaphtalène, le β -naphtonitrile et l' α -naphtonitrile, la diminution relative autour de 100° est d'environ $1/224$ par degré.

Toutes les courbes de variations avec la température de la biréfringence magnétique des substances organiques fondues sont convexes vers l'axe des températures, la courbure étant très petite. Ce fait a été déjà signalé par MM. Cotton-Mouton pour le nitrobenzène.

Dans le cas du salol, étudié par les mêmes auteurs, les points de biréfringence relative à la température se placent sur une droite.

Variation avec la longueur d'onde. — L'étude de la dispersion de biréfringence magnétique des substances organiques fondues, se résume dans la mesure pour les 3 radiations du mercure des rapports de dispersion $\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$ et $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ dans le cas du β -méthyl-naphtalène et du phénanthrène, et seulement du premier rapport pour le phénol et le naphthalène. Les difficultés sont ici grandes du fait que tous les angles mesurés doivent l'être à la même température. Ceci exige au moins une mesure de biréfringence pour une des radiations et 2 courbes de température pour les deux autres radiations.

Le phénol, pour lequel j'ai mesuré la variation avec la température étant légèrement coloré en rose, n'a pas permis de mesures dans l'indigo.

Le tableau suivant donne les résultats obtenues par Cotton-Mouton sur la dispersion de biréfringence magnétique du

nitrobenzène. Les rapports sont données comme exacts par les auteurs à 2 % près, sauf pour l'indigo pour lequel l'erreur relative peut être plus grande.

Nitrobenzène	
Longueur d'onde	Valeurs relatives de biréfringences
578	1
546	1,08
436	1,47

Si nous comparons ces valeurs avec celles obtenues pour le β -methylnaphtalène, le phénanthrène, le phénol, et le naphthalène, nous pouvons conclure que d'une façon générale leur variation est très petite, un peu au-dessus des erreurs d'expérience, et que dans ces limites elles semblent croître en même temps que l'angle de biréfringence.

Rapports avec la constitution chimique. — MM. Cotton et Mouton dans leur étude sur les relations de la biréfringence magnétique avec la constitution chimique sont arrivés à la conclusion que la biréfringence magnétique spécifique varie beaucoup avec la structure de la molécule. Le nitrobenzène, pris comme étalon de comparaison, est un des corps dont la biréfringence magnétique spécifique est la plus élevée.

Les corps organiques à noyau benzénique et surtout à noyau naphthalénique présentent, d'après ces auteurs une biréfringence nette et positive ; la biréfringence est au contraire très petite pour les corps de la série grasse, ainsi que pour les substances minérales, qu'ils ont étudiées, à l'exception du sulfure de carbone qui possède une biréfringence négative.

Les chaînes saturées ont toujours une constante Cotton-Mouton négative pendant que les composés non saturés, contenant le groupe carbonyle, et les composés cycliques non saturés, comme le benzène, ont des constantes Cotton-Mouton positives. Ramanadham a attribué la biréfringence négative à la présence des chaînes saturées et la biréfringence positive aux composés non saturés.

Schérer ⁽¹⁾ tout récemment a procédé à des recherches sur la biréfringence magnétique des hydrocarbures de la série $C_n H_{2n+2}$ et $C_n H_n$, et il est arrivé de même à la conclusion que les chaînes des hydrocarbures saturés produisent un effet opposé à celle des doubles-liaisons.

(1) SCHÉRER, *C. R.*, 192 (1931), 1223.

Le tableau qui suit contient les résultats pour le noyau benzénique et naphthalénique (les dérivés monosubstitués) fait par MM. Cotton-Mouton suivis des mesures que j'ai effectuées sur le noyau naphthalénique et phénanthrénique.

Toutes les mesures dont il s'agit ici ont été faites avec la lumière jaune de l'arc au mercure (longueur d'onde 578 $m\mu$ environ). La première colonne du tableau représente les températures ; la colonne b , le rapport multiplié par 100 de la biréfringence, dans les conditions où elle a été mesurée, à celle du nitrobenzène pris sur une égale épaisseur et dans les mêmes conditions ; d représente les densités des corps à la température indiquée ; la quantité b_s , représente la biréfringence spécifique, ou la biréfringence rapportée à l'unité de masse du corps : elle est obtenue en divisant b par la densité, d , du corps ; enfin la dernière colonne donne la formule de constitution chimique des corps.

Corps	t	b	d	b_s	Formule
Benzène	18,3	23,3	0,88	26,5	C_6H_6
» monochloré ..	13	25,5	1,03	24,8	C_6H_5Cl
» monofluoré ..	20	28,8	1,11	26	C_6H_5F
» monobromé ..	15,7	25,7	1,50	17,1	C_6H_5Br
» monoiodé ...	16,4	24,8	1,84	13,5	C_6H_5I
Cyanure de phényle ..	14	39,5	1,01	39	C_6H_5-CN
Aniline	13,4	16	1,02	15,6	$C_6H_5-NH_2$
Nitrobenzène	13,4	100	1,20	83,5	$C_6H_5-NO_2$
Toluène	17,5	24,5	0,87	28,2	$C_6H_5-CH_3$
Naphtalène monochloré α	15	108	1,2	90	$C_{10}H_7Cl$
Naphtalène monobromé α	17	99	1,49	66,5	$C_{10}H_7Br$
Naphtonitrile α	17	166	1,11	149	$C_{10}H_7CN$
Naphtalène mononitré α	d'après les solutions			173,5	$C_{10}H_7NO_2$
Salicylate de naph- tyle (bétol, surf.) ..	18	(160)		173,5	$(C_{10}H_7-CO_2)_2$ $-C_6H_4-OH$
Phénol ⁽¹⁾	47	23,5	1,05	22,4	C_6H_5-OH
Naphtalène	88,5	77,8	0,96	81	$C_{10}H_8$
β -méthylnapht.	36,5	100,2	0,97	103	$C_{10}H_7-CH_3$
α -naphtonitrile	29	192,7	1,08	178	$C_{10}H_7-CN$
β -»	68	217,5	1,06	204	$C_{10}H_7-CN$
α nitronaphtalène	64	194,1	1,21	160	$C_{10}H_7-NO_2$
Phénanthrène	102	165,2	1,05	156	$C_{14}H_{10}$

⁽¹⁾ Les corps à partir du phénol sont pris par rapport au nitrobenzène à la température de 20°.

On constate d'avord que les biréfringences spécifiques du benzène, du naphthalène et du phénanthrène vont en croissant avec la complexité des noyaux. Ainsi la biréfringence spécifique du naphthalène est au moins 3 fois plus grande que celle du benzène et la biréfringence spécifique du phénanthrène 2 fois plus grande que celle du naphthalène.

MM. Cotton et Mouton ont classé les groupes monosubstitués au noyau benzénique selon l'effet plus ou moins important qu'ils exercent sur ce noyau. Ils appellent groupements additifs ceux qui font croître la valeur de la biréfringence spécifique du noyau et groupements soustractifs ceux qui font décroître cette valeur. Voilà une liste de quelques-uns de ces groupements (le benzène a la valeur 26,5) ; nous y avons ajouté le groupement OH. La biréfringence spécifique du phénol est nettement inférieure à celle du benzène ; nous avons admis par extrapolation environ 24 pour sa valeur à 20°.

Groupements additifs.....	NO ₂	CN	CH ₃		
Valeurs de b _g	+ 83,5	+ 39	+ 28,2		
Groupements soustractifs.	NH ₂	Fl	Cl	Br	I OH
Valeurs de b _g	+ 15,6	+ 24,8	+ 26	+ 17,1	+ 13,5 24

Quant à l'effet qu'exercent ces radicaux sur le noyau naphthalénique nous constatons que :

l'effet des radicaux CN et CH₃ placés dans la position β est plus grand que dans la position α .

Pour l' α -méthyl-naphthalène (1) la valeur de la biréfringence spécifique est plus petite, même que celle du naphthalène, ce qui place ce radical pour cette position dans les groupements soustractifs.

Le radical OH (mesure de M. Rabinovitch sur des solutions de β -naphtol) fait partie des groupements soustractifs, comme dans le cas du noyau benzénique, le β -naphtol ayant comme biréfringence spécifique la valeur 69 à la température ordinaire, plus petite que celle du naphthalène (98,2) à la même température.

Les radicaux NO₂ et CN sont additifs et de même sens pour les deux noyaux, benzénique et naphthalénique, avec une seule différence : l'influence du groupe NO₂ sur le noyau benzénique

(1) Les mesures de birefringence magnétique sur l' α -méthyl-naphthalène rapportées ici ont été faites par M. RABINOVITCH du Laboratoire de Recherches Physiques.

et beaucoup plus accentuée que celle du groupe CN ; par contre, le même groupe (CN) dans les deux positions α et β donne au noyau naphthalénique une biréfringence spécifique plus grande que le groupe NO₂. Leurs influences, donc, quoique de même sens vis-à-vis des deux noyaux ne se rangent pas dans le même ordre au point de vue de la grandeur de l'effet.

Notre valeur de biréfringence spécifique de l' α -naphtonitrile (178 à 29°) est sensiblement plus élevée que celle obtenue par Cotton-Mouton pour le même corps (149 à 17°). Cela peut provenir aussi du temps pendant lequel le corps a été maintenu sous l'action de la chauffe, ainsi que de la température atteinte, les substances organiques, d'une façon générale, s'altérant sous l'action continue et progressive d'une température élevée.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE ET CONSTITUTION CHIMIQUE

TRAVAUX DE W. PERKIN

En 1846, Faraday découvrit que certaines substances placées dans un champ magnétique sont capables de faire tourner le plan de la lumière polarisée transmise dans le sens des lignes de force. Plus tard, il montra que la grandeur de la rotation dépend directement de la longueur de substance traversée et aussi de l'intensité du champ magnétique agissant dans la direction du faisceau lumineux. Ces recherches sont classiques et ont trait particulièrement à la nature physique du phénomène.

Perkin en 1882 a relié la constitution chimique d'une substance à sa rotation magnétique ; tous les efforts de Perkin ont porté pendant 25 ans sur les relations entre la constitution chimique du milieu (corps organiques et inorganiques) et le pouvoir rotatoire magnétique.

Pour trouver cette relation, il n'est pas nécessaire de connaître les valeurs absolues de la rotation magnétique d'une substance ; il suffit de comparer cette rotation à celle d'une substance étalon placée dans les mêmes conditions. Perkin a choisi pour cette substance l'eau et toutes ses mesures relatives sont basées sur cet étalon.

Il a calculé la rotation moléculaire magnétique des substances liquides étudiées à l'aide de la formule ⁽¹⁾.

$$M = \frac{a \cdot \lambda \cdot \delta \cdot m}{\alpha \cdot l \cdot d \cdot \mu},$$

où m et d sont respectivement le poids moléculaire et la densité de la substance étudiée, μ et δ celles correspondantes pour l'eau, l et λ , a et α , respectivement les longueurs des tubes employés et les angles de rotations de la substance et de l'étalon. Perkin a étudié la rotation magnétique des substances qui fondent à des températures plus élevées en les faisant dissoudre dans divers solvants.

Pour obtenir la rotation moléculaire d'une substance dissoute, il faut calculer d'abord la rotation moléculaire de la solution et ensuite retrancher la rotation du solvant. Si la substance est dissoute dans la proportion d'une molécule pour n molécules de solvant le « poids moléculaire moyen » de la solution sera : $m + n \cdot m'$ où m et m' sont respectivement le poids moléculaire de la substance et du solvant. La rotation moléculaire (M_s) de la solution aura comme expression :

$$M_s = \frac{(m + n \cdot m') a \cdot \lambda \cdot \delta}{\mu \cdot \alpha \cdot l \cdot d},$$

où a et d sont les valeurs expérimentalement trouvées pour la rotation et la densité de la solution.

La rotation moléculaire du corps dissous (M) s'obtiendra à l'aide de l'expression :

$$M = M_s - M' \cdot n,$$

où $M'n$ représente la rotation moléculaire du solvant.

Perkin mesure la rotation magnétique du plan de la lumière polarisée de la même manière que pour une substance douée de pouvoir rotatoire, mais l'appareillage comporte, en outre, le dispositif destiné à placer la substance dans le champ magnétique. Le tube contenant le liquide est placé dans l'entrefer, et d'après sa dernière disposition dans la partie creuse d'un

(¹) En ce qui concerne l'œuvre de Perkin je me suis inspiré en grande partie du résumé qui figure dans le livre : *The relations between chemical constitution and some physical properties* (Text-books of Physical Chemistry), par Samuel SMILES. Longmans, Green and Co. 39 Paternoster Row, London, 1910.

puissant électro-aimant. Une précaution essentielle était d'avoir une constance rigoureuse du champ magnétique. Les rotations de l'étalon et de la substance étaient mesurées dans le même tube, dans des conditions identiques de température et d'intensité magnétique.

L'influence de la température sur le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire n'est pas très grande : d'une façon générale il croît quand la rotation décroît. L'effet de la température semble d'après Perkin dépendre de la constitution moléculaire. Par exemple pour les séries homologues de corps organiques elle est plus grande avec des substances de grand poids moléculaire ; de même pour les composés aromatiques l'influence est d'habitude plus marquée.

Pour les isomères des corps organiques de structure semblable, la différence de rotation n'est pas très grande, par exemple pour les divers isomères des éthers et des hydrocarbures. Par contre pour les isomères de constitution chimique différente la différence de rotation est grande.

Pour les composés « normal » et « iso » il est à observer qu'un composé contenant une chaîne normale d'atomes de carbone a une rotation toujours plus faible qu'un isomère dans laquelle la chaîne est ramifiée.

Des relations similaires ont été trouvées entre les stéréoisomères de type éthylénique.

Séries homologues. La valeur du groupe CH_2 . — Pour l'étude des relations additives, Perkin a examiné l'effet du groupe CH_2 sur le pouvoir rotatoire magnétique dans les séries homologues. Ayant obtenu une valeur pour le groupe méthylénique on peut trouver la rotation d'un homologue dans lequel la somme des effets de ce groupe s'ajoute.

D'après Perkin, l'addition de CH_2 cause une croissance approximative constante dans la rotation moléculaire et cette valeur est à peu près la même dans les différentes classes de composés (hydrocarbures, dérivés halogénés, alcools, aldéhydes, cétones, acides, éthers, etc.). Il a calculé une valeur moyenne pour CH_2 en étudiant un grand nombre de composés et a trouvé la valeur

$$\text{CH}_2 = 1,023.$$

La constante de série. — A l'aide de cette valeur, il est
Salceanu.

possible de calculer la rotation moléculaire d'un membre quelconque d'une série homologue si la rotation d'un terme est déterminée de façon précise.

Si dans un composé de rotation moléculaire M , se trouvent n groupes CH_2 , l'expression :

$$M - n(1,023) = S$$

représente l'effet rotatoire de la molécule. Ce nombre, d'après Perkin, est approximativement constant pour tous les termes supérieurs d'une série donnée ; on le dénomme *la constante de série*. Dans cette expression le nombre n représente le nombre total des atomes de carbones du composé. Le tableau suivant contient les constantes calculées par Perkin d'après un grand nombre de données numériques. Il faut remarquer que dans ces circonstances la constante de série a une signification quelque peu différente.

TABLEAU

Séries	form. empirique	$S + n\text{CH}_2$
Alcools	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	0,699 + $n \cdot 1,023$
Aldéhydes	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	0,261 + »
Cétones	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$	0,375 + »
Acides	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	0,393 + »
Éthers d'acide formique	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	0,495 + »
» » acétique	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	0,370 + »
» des acides supérieurs ...	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$	0,337 + »

Si les résultats relatifs aux premiers termes d'une série ne sont pas en accord avec ceux donnés par les dérivés de grand poids moléculaire, Perkin met ceci sur le compte de l'association, qui réduit le pouvoir rotatoire moléculaire, ou bien sur le manque de stricte analogie entre les constitutions des corps simples et de leurs dérivés supérieurs,

Séries	$S + n \cdot \text{CH}_2$	form. empirique
Chlorures	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$	1,988 + $n \cdot 1,023$
Bromures	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$	3,816 + »
Iodures	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I}$	8,011 + »

Nous pouvons donc écrire une formule générale de la rotation d'une série quelconque :

$$M = S + n \times 1,023.$$

Pour les acides, par exemple, on aura donc

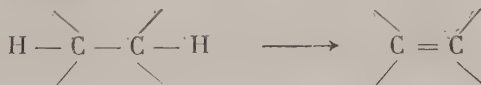
$$M = 0,393 + n \times 1,023.$$

Ayant trouvé les constantes des séries pour un certain nombre de composés, il est souvent possible de calculer la rotation moléculaire d'une substance plus compliquée. Le procédé est basé sur cette hypothèse que la constante des séries d'une substance complexe est approximativement la moyenne arithmétique des constantes de type simple d'où elle dérive.

On calculera donc la constante des séries de la substance en question, la rotation moléculaire pourra en être déduite en ajoutant autant de fois l'expression 1,023 (CH_2) qu'elle contient de carbones.

Non-saturation et formation de cycles. — Les composés non-saturés ont toujours une rotation plus grande que les substances correspondantes saturées ; mais la différence entre deux séries — ou bien l'effet de la non-saturation, — n'est pas toujours le même.

Pour obtenir, par exemple, l'augmentation due à une non-saturation de 2 atomes de carbone d'une chaîne éthylénique, il faut ajouter aux valeurs indiquées dans les tables, l'effet de deux atomes d'hydrogène ($\text{H}_2 = + 0,508$) qui ont été éliminés du fait de la non-saturation.



Quant à la formation des cycles, on trouve que si une chaîne saturée est transformée en hydrocarbure cyclique par le déplacement de deux atomes d'hydrogène, on aura une décroissance du pouvoir rotatoire magnétique, décroissance qui varie avec la série à laquelle appartient ce composé.

Perkin conclut que la valeur de formation des carbures cycliques oscille autour de la valeur — 0,6 unités, quoique l'effet hexane-cyclohexane donne une valeur beaucoup plus élevée (— 0,982).

Relations entre deux séries. Remplacements. — Si on compare la rotation magnétique moléculaire de deux substances qui diffèrent l'une de l'autre par le remplacement d'un atome ou bien d'un groupe, nous obtenons l'effet rotatoire du remplacement. Cet effet, pour un changement donné est constant, d'après Perkin, pour toutes les substances, tant que les composés ont la même structure.

Calcul du pouvoir rotatoire magnétique des substances organiques. — Les relations additives sont, d'après Perkin, suffisantes pour qu'on puisse les utiliser dans le calcul du pouvoir rotatoire magnétique, inconnue, d'une substance.

La méthode se base sur la connaissance de « constantes de séries » et aussi les « valeurs de remplacement » peuvent être employées à ce propos. Le processus qui peut être appelé la « méthode de déplacements » est simple. Si par exemple, on demande la rotation d'un complexe, on doit d'abord obtenir la valeur expérimentale d'un composé qui peut être ramené au premier par un simple remplacement ou changement de structure.

De la même manière, on peut calculer les valeurs des rotations pour des éléments (hydrogène, oxygène, carbone, etc.) ou certains groupes (NO_2 , OH , etc.) et les employer pour le calcul de la rotation ; leur emploi est très limité et on les utilise seulement quand les autres méthodes sont infructueuses.

Exaltation magnéto-optique. — La même anomalie que l'on trouve pour les réfractivités moléculaires se trouve pour la rotation magnétique : elle accuse une valeur plus grande que celle calculée d'après la somme des réfractivités partielles. Par exemple, si l'introduction d'une double liaison éthylénique produit pour le cyclohexane une élévation de la valeur de la rotation, d'environ 0,73 unités, l'effet combiné de deux double liaisons éthyléniques fait monter cet accroissement à 2,429. Perkin appelle « exaltation » cet effet de non-saturation. Il est à remarquer que cette anomalie magnéto-optique ne disparaît pas quand des groupes non-saturés sont séparés par des groupes saturés. L'effet de conjugaison est plus marqué chez les composés aromatiques où les affinités résiduelles entre les groupes non-saturés sont plus grands.

Composés aromatiques. — Les mesures faites sur les com-

posés aromatiques, ont porté surtout sur les dérivés benzéniques. La rotation du benzène ($M_{15}^{\circ} = 11,284$) dépasse celle du cyclohexane ($M_{15}^{\circ} = 5,664$) autant que le hexatriène ($M_{15}^{\circ} = 12,196$) dépasse l'hexane ($M_{15}^{\circ} = 6,646$).

Parmi les exemples que comportent les mesures sur ces dérivés, on peut déduire qu'une augmentation dans la complexité des liaisons (conjugaisons) produit une augmentation dans l'exaltation ; il est donc clair que si le benzène avait les 3 liaisons éthyléniques comme la formule de Kékulé le préconise, la valeur de non-saturation aurait été plus grande que celle de l'hexatriène. Puisque les valeurs sont voisines, le benzène doit avoir une toute autre structure.

Au point de vue de l'influence des divers radicaux sur le noyau benzénique, Perkin divise les substituants en 2 classes : ceux qui font croître l'anomalie du noyau et ceux qui le font décroître.

Comme exemple du premier type nous pouvons citer les groupes non-saturés NH_2 , $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, C_6H_5 , OCH_3 , et le groupe éthylénique. Quand ces groupes se répètent, la conjugaison est multipliée et en conséquence l'anomalie devient plus grande encore.

Parmi les groupes qui font décroître l'anomalie du noyau benzénique nous citons Cl , NO_2 , CN , CH_3 et CO .

Plusieurs de ces composés montrent une très petite différence lorsqu'on passe du composé non substitué au composé substitué ; l'effet de la substitution commence à devenir remarquable quand les substituants se multiplient.

Enfin l'étude des isomères de position des composés aromatiques montre que les rotations des isomères ortho, méta et para ne sont pas identiques. Il semble que les dérivés en ortho ont une plus grande rotation, mais les méta et para ne se classent pas toujours dans le même ordre.

CHAPITRE II

THÉORIES CLASSIQUES

DE LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

Dans les théories électromagnétiques de la polarisation rotatoire magnétique l'action du champ magnétique sur une charge électrique en mouvement crée une force électromagnétique, génératrice d'un « effet Hall ».

L'introduction de cette force dans les équations de Maxwell-Lorentz dédouble la vibration rectiligne incidente en deux vibrations circulaires inverses qui se propagent avec des vitesses différentes. Cette force a pour expression $[v, \vec{H}]$ v , étant la vitesse d'un électron et H , l'intensité du champ magnétique intérieur. Elle est proportionnelle à l'intensité du champ.

L'action d'un corps matériel sur la vibration qui le traverse est dû aux oscillations qu'effectuent, sous l'influence du champ électromagnétique de l'onde lumineuse, les électrons contenus dans les molécules. Si on place le corps matériel dans un champ magnétique constant, celui-ci exerce sur les électrons des forces que donne la loi de Laplace et qui s'ajoutent à celles que crée l'onde lumineuse.

Ces forces introduites par Voigt dans sa théorie de la polarisation rotatoire magnétique modifient de façon différente les mouvements circulaires des électrons dans un plan normal au champ magnétique suivant qu'ils s'effectuent dans le sens du courant magnétisant ou en sens inverse. Elles provoquent l'inégalité des vitesses de propagation des deux vibrations circulaires inverses qui font apparaître une rotation du plan de polarisation dans le sens privilégié.

Ces forces introduites par la théorie de Voigt sont les mêmes

que celles qu'introduit la théorie de Lorentz pour l'explication du phénomène de Zeeman par l'action du champ magnétique sur l'électron luminifère ; elles décomposent la vibration lumineuse émise par une source soumise au champ magnétique.

Si l'on observe dans la direction du champ, la vibration de fréquence $\nu_0 = c/\lambda_0$ est remplacée par deux vibrations de fréquences $\nu_0 + \delta$ et $\nu_0 - \delta$, polarisées circulairement, la première dans le sens du courant magnétisant, la seconde en sens inverse. La variation de fréquence δ , est dans l'effet Zeeman normal, proportionnelle au champ H, et indépendante de λ_0 .

La même chose se passe lorsqu'on soumet au champ magnétique une substance qui possède une raie d'absorption pour une fréquence ν_0 ; cette raie se décompose en deux raies de fréquences $\nu_0 + \delta$ et $\nu_0 - \delta$ correspondant aux deux vibrations circulaires inverses.

La formule de Becquerel s'obtient en considérant les deux courbes des indices en fonction des deux fréquences décalées entre elles d'une quantité 2δ , d'où en résulte deux vitesses de propagation différentes et une rotation magnétique dans le sens de la vibration qui se propage le plus vite.

En introduisant dans cette formule la valeur de δ donnée par la théorie élémentaire de l'effet Zeeman (théorie de Lorentz), on obtient la formule classique de Becquerel.

$$\rho = - \frac{1}{2c^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \lambda \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

où ρ est la rotation spécifique, c , la vitesse de propagation de la lumière, $\frac{e}{m}$ le rapport de la charge de l'électron à sa masse et $\frac{dn}{d\lambda}$ la dispersion de réfraction.

Cette formule n'est valable que pour un système de molécules isotropes. On obtient une valeur correcte du rapport $\frac{e}{m}$ seulement dans le cas particulièrement simple de l'hydrogène ; pour les autres gaz, on a obtenu des valeurs plus petites. Elle n'est en outre pas commode à appliquer ; car elle exige le tracé d'une courbe de dispersion. D'autre part, elle ne renseigne sur la structure moléculaire des corps que d'une manière globale, sans particulariser ses différentes propriétés spécifiques. Or, dans une molécule ces propriétés ne peuvent

pas être indépendantes. Elles doivent se retrouver dans une relation qui contient divers effets extérieurs accessibles à l'observation.

La théorie moléculaire développé par Gans, Havelock et de Mallemann part de ces propriétés spécifiques pour calculer la constante de Verdet.

Théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique (de Mallemann) (1). — Cette théorie, qui nous a conduit dans nos recherches expérimentales sur les substances organiques rendues liquides par fusion, permet de préciser l'influence de la structure, ou bien de la symétrie moléculaire sur la rotation magnétique à l'aide des grandeurs qui représentent la réfraction, la biréfringence électrique et la diffusion de la lumière. Elle permet de compléter la théorie de Becquerel en reliant la constante de Verdet à la constante de Kerr, ou au rapport de dépolarisation de l'effet Tyndall, donnant ainsi l'expression du pouvoir rotatoire magnétique sous une forme plus explicite et en même temps commode pour une vérification expérimentale.

Elle s'applique à des corps isotropes (dont les molécules peuvent d'ailleurs être anisotropes). Chaque molécule contient un nombre fixe d'électrons ayant des positions fixes en moyenne.

La molécule peut prendre toutes les orientations possibles autour de son centre de gravité, sous l'influence d'une agitation thermique, les propriétés résultantes étant un effet de moyenne.

Sous l'influence d'une force directrice, provenant d'un champ électrique ou magnétique, elle s'orientera en raison du champ appliqué et de ses propriétés intrinsèques, spécifiques.

La molécule est donc rapportée à trois axes fixes Ox , Oy , Oz , invariablement liés à elle. Pour la simplicité, on considère le trièdre moléculaire suivant les trois axes principaux de la molécule.

L'effet général peut être exprimé par la superposition de deux effets :

1. Un effet d'orientation de la molécule résultant de sa polarisation magnétique ou diamagnétique.
2. Un autre, perturbateur, communiqué par le champ électrique de l'onde lumineuse.

(1) DE MALLEMAN, *Journal de Physique* 7 (1926) page 295.

L'électron étant soumis à un champ extérieur $\mathcal{H}$ (électrique ou magnétique) et au champ électrique de l'onde lumineuse h , l'équation du mouvement par rapport au trièdre moléculaire $Oxyz$, s'écrira :

$$(1) \quad m \frac{d^2 \vec{s}}{dt^2} + c \vec{s} = e \left[\vec{h}' + \frac{e}{V} [\nu \vec{\mathcal{H}}'] \right],$$

où c désigne la force élastique de restitution de l'électron, s , le petit déplacement autour de sa position moyenne, e (négatif pris en valeur absolue) sa charge électrique, m sa masse et V , la vitesse de la lumière dans le vide. Les accents sur h' et $\mathcal{H}'$ indiquent que les champs considérés sont des champs intérieurs, différents en général des champs extérieurs h et $\mathcal{H}$.

En substituant dans (1) des fonctions sinusoïdales de temps, nous obtenons trois équations linéaires donnant les composantes u, v, w du déplacement s suivant les directions x, y, z .

En négligeant les termes en $\mathcal{H}'^2$ du déterminant de ces équations, terme qui est très petit vis-à-vis de ceux de la diagonale principale, surtout quand on se limite à une région du spectre assez éloignée des fréquences d'absorption, on obtient pour u l'expression :

$$(2) \quad u = A \left\{ h_x' + i\theta(Bh_y'\mathcal{H}_z' - Ch_z'\mathcal{H}_y') \right\}$$

en posant :

$$\begin{aligned} A &= \frac{e}{c_1 - m\omega^2} & \theta &= \frac{e\omega}{V}, \\ B &= \frac{e}{c_2 - m\omega^2}, \\ C &= \frac{e}{c_3 - m\omega^2}, \end{aligned}$$

et pour v et w des valeurs semblables obtenues par permutation circulaire.

La polarisation diélectrique $\vec{a}$ du milieu s'obtiendra en multipliant chacune des expressions de u, v, w par $e\Sigma$, où Σ symbolise la sommation à tous les électrons de la molécule.

Si l'on oriente le trièdre de façon que l'axe Oz coïncide avec la direction du champ magnétique extérieur $\mathcal{H}$, on doit poser :

$$\mathcal{H}_x = \mathcal{H}_y = 0, \quad h_z = 0$$

et si nous négligeons l'orientation moléculaire sous l'action du champ magnétique, orientation qui est la cause du phénomène de la biréfringence magnétique observé dans une direction perpendiculaire au champ, on supprime les termes en $\mathcal{H}^2$ et $\mathcal{H}^3$ qui dans le cas de l'observation longitudinale correspondraient à une petite modification du pouvoir rotatoire magnétique.

L'intégration statistique donne pour les valeurs de la polarisation diélectrique suivant x et y :

$$(3) \quad a_x = \frac{Ne^2}{3} \left\{ \Sigma(A + B + C)h_{x'} + ei\theta\mathcal{H}'\Sigma(AB + BC + CA)h_{y'} \right\}$$

$$(4) \quad a_y = \frac{Ne^2}{3} \left\{ \Sigma(A + B + C)h_{y'} - ei\theta\mathcal{H}'\Sigma(AB + BC + CA)h_{x'} \right\}.$$

En portant ces valeurs dans les équations ordinaires de propagation (Maxwell-Lorentz) nous obtenons la condition :

$$(5) \quad V^2K^2 = \omega^2(1 + 4\pi\Phi) \pm 4\pi\omega^2G,$$

en posant :

$$(6) \quad \frac{3\Phi}{n^2 + 2} = \frac{Ne^2}{3}\Sigma(A + B + C),$$

$$(7) \quad \frac{9G}{(n^2 + 2)^2} = \frac{Ne^3}{3} \cdot \frac{\mathcal{H}'\omega}{V}\Sigma(AB + BC + CA),$$

où Φ conduit à l'expression de la réfraction spécifique et G donne la rotation magnétique par unité de longueur.

Comme la perméabilité μ reste toujours voisine de 1, nous pourrions poser $\mathcal{H}' = \mathcal{H}$.

Si nous désignons par Λ la constante de Verdet ou bien la rotation rapportée au champ unité, on a :

$$(8) \quad \Lambda = \frac{\pi(n_1 - n_2)}{\lambda} = \frac{\omega^2\lambda}{V^2n}G,$$

d'où :

$$(9) \quad \Lambda = \frac{8\pi^3e^3}{27\lambda^2} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \nu \frac{d}{M}\Sigma(AB + BC + CA),$$

ν étant le nombre d'Avogadro $\left(N = \nu \frac{d}{M}\right)$.

L'expression peut se mettre sous la forme :

$$(10) \quad \frac{[\Lambda]_d n}{(n^2 + 2)^2} = \frac{8\pi^3 e^3 v}{27\lambda^2} \Sigma(AB + BC + CA),$$

où $[\Lambda]_d$ représente la rotation moléculaire, $\frac{\Delta M}{d}$.

Si on remplace l'expression du premier membre par celle qui se déduit de la formule de réfraction spécifique de Lorentz, on obtient une expression qui est indépendante de la loi particulière du champ intérieur :

$$(11) \quad \frac{\Delta n d}{(n^2 - 1)^2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\pi e M}{v \lambda^2} \cdot \frac{\Sigma(AB + BC + CA)}{\Sigma^2(A + B + C)}.$$

Conséquences. — a) La formule (7) montre que la rotation est proportionnelle au champ magnétique $\mathcal{H}$ et dirigée dans le sens du courant magnétisant, fait qui exprime la loi expérimentale de Verdet. On sait que les corps paramagnétiques font exception, leurs rotations étant de sens inverse au courant magnétisant.

b) L'expression $\frac{\Delta n d}{(n^2 - 1)^2}$ s'appelle *invariant de rotation magnétique*. Elle doit conserver les mêmes valeurs dans les changements d'état physique. Nous chercherons à vérifier la constance de cette expression pour diverses températures de nos substances organiques fondues.

c) On peut donner deux expressions de la constante de Verdet : 1° en fonction de l'indice de réfraction et de la constante de Kerr ; 2° en fonction de l'indice de réfraction et de la dépolarisation par diffusion.

1. On y arrive par l'élimination des paramètres inconnus A, B, C, dans les trois expressions de l'invariant de réfraction, de l'invariant de Kerr et de l'invariant de Verdet. On suppose que la molécule ne renferme pas de moment permanent μ (elle suit la loi de Maxwell $K = n^2$) et que tous les électrons de la molécule sont équivalents au point de vue de leurs liaisons. On substitue au symbole Σ la lettre p qui signifie le nombre d'électrons, supposés tous pareils, qui interviennent dans chaque molécule pour produire la rotation magnétique, on obtient l'expression de la constante de Verdet. :

$$(12) \quad \Lambda = \frac{\pi}{2ve \cdot p \lambda^2} \cdot \frac{M}{d} \frac{(n^2 - 1)^2}{n} - \frac{60\pi^2 R T}{v \cdot e \cdot p \cdot \lambda(k + 2)^2} \cdot \Gamma,$$

ou Γ représente la constante de Kerr, ν le nombre d'Avogadro ($\nu = 6 \times 10^{23}$) d , la densité, M la masse moléculaire, k la constante diélectrique, e la charge de l'électron, n l'indice de réfraction, λ la longueur d'onde et R la constante des gaz ($8,3 \times 10^7$).

L'expression se simplifie quand on néglige l'anisotropie des molécules et devient :

$$(13) \quad \Lambda = \frac{\pi}{2\nu e p \lambda^2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{n}.$$

2. On obtient la seconde expression de la constante de Verdet, expression indépendante de la loi du champ intérieur, en substituant à la constante de Kerr le rapport de dépolarisation de la lumière diffusée (dans l'effet Tyndall). L'expression est la suivante :

$$(14) \quad \Lambda = \frac{\pi}{2\nu \cdot e \lambda^2} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{np} \cdot \left[\frac{M}{d} - \frac{5RT\beta\rho}{3 - 4\rho} \right],$$

avec les mêmes notations que celles employées pour (12), sauf β qui désigne le coefficient de compressibilité cubique du corps et le rapport de dépolarisation de la lumière diffusée.

d) Dispersion. — D'après la relation (14) la loi de dispersion théorique est indépendante de l'anisotropie moléculaire quand tous les électrons de la molécule sont supposées équivalents. Elle est proportionnelle à la quantité :

$$\frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda^2}$$

la constante de Kerr Γ doit être proportionnelle à la quantité :

$$\frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda},$$

relation établie
Havelock.

, par

Pour le jaune et pour le vert du mercure on a alors :

$$\frac{\Lambda_j}{\Gamma_j} = \frac{1}{\lambda_j} \quad \text{et} \quad \frac{\Lambda_v}{\Gamma_v} = \frac{1}{\lambda_v},$$

et notant par $\Delta_{\text{rot.}}$ le rapport $\frac{\Lambda_v}{\Lambda_j}$ et par $\Delta_{\text{birf.}}$ le rapport $\frac{\Gamma_v}{\Gamma_j}$, on peut écrire :

$$\frac{\Delta_{\text{rot.}}}{\Delta_{\text{birf.}}} = \frac{\lambda_j}{\lambda_v},$$

c'est-à-dire, le rapport de la dispersion rotatoire magnétique à la dispersion de biréfringence électrique, doit être égal au rapport inverse des longueurs d'onde.

En ce qui concerne les applications de la théorie de de Mallemann aux substances organiques rendues liquides par fusion, ce sont justement ces deux conséquences de cette théorie qui nous ont attiré l'attention au point de vue de leurs vérifications pratiques, à savoir : l'invariant de rotation magnétique et le rapport entre la dispersion rotatoire magnétique et la dispersion de biréfringence électrique.

CHAPITRE III

MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES FONDUES

APPAREILS DE MESURE

Electro-aimant. — L'électro-aimant que j'ai utilisé pour les mesures des rotations magnétiques est celui du Labora-

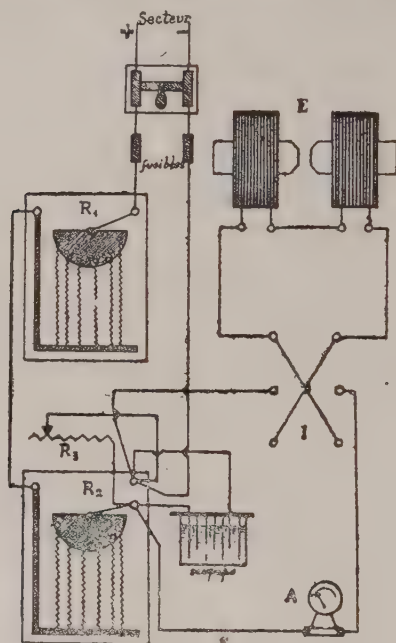


Fig. 8.

toire de Recherches Physiques de la Sorbonne. La figure 8 montre le schéma du montage électrique.

Il est du type Weiss à refroidissement par eau, de 20 centi-

mètres de diamètre de noyaux. Il pèse 2.100 kilogrammes. On peut le déplacer verticalement et l'orienter à volonté dans un azimut quelconque en le tournant autour de son axe vertical. Les pièces qui limitent l'entrefer sont des surfaces coniques de 120° d'angle terminées par des facettes verticales de 15 millimètres de diamètre ; celles employées pour la rotation magnétique sont creuses, le diamètre intérieur du trou est 8 millimètres.

Le réglage de l'entrefer se fait par vis micrométrique ; un tour complet d'un volant correspond à un déplacement de 0 cm. 5 (un tour est divisé en cent parties égales). La distance des pièces polaires est donc réglée avec une précision de $1/200$ centimètres.

L'électro-aimant a une résistance de 0 ohm 62. La puissance maximum consommée sous une tension de 110 volts est voisine de 20 kilowatts. On n'a utilisé qu'un tiers de cette puissance.

Le courant continu est fourni par la sous-station de la Sorbonne sous une tension de 110 volts ; la tension aux bornes de l'électro-aimant était pendant les mesures de rotation environ 45 volts.

Sur la figure R_1 représente le rhéostat de réglage permettant de donner au courant une valeur approchée de celle qu'on désire. Le rhéostat R_2 , dit de démarrage qui en fonctionnement normal de l'électro-aimant se trouve en court-circuit, sert exclusivement d'interrupteur, permettant soit de lancer, soit de couper le courant de l'électro-aimant.

Les rhéostats de réglage et de démarrage R_1 et R_2 présentent un dispositif signalé aussi par G. Dupouy : le courant total du circuit est fractionné en plusieurs dérivations, de sorte que ces appareils peuvent fort bien être introduits dans un circuit traversé par un courant de 100 ampères, par exemple, et le supporter sans avoir besoin d'être refroidis.

Pour préserver l'électro-aimant des forces électromotrices de self-induction de valeur élevée qui peuvent prendre naissance dans les bobines de celui-ci au moment d'une rupture accidentelle du courant, on a pourvu le rhéostat de démarrage R_2 du dispositif indiqué par Foucault. Ce dispositif consiste en ce que, par l'addition d'une résistance progressive de 30 ohms 5 en série avec l'électro-aimant, le courant diminue graduellement dans celui-ci quand on veut couper le circuit d'alimentation et qu'ensuite l'électro-aimant, est mis en court circuit.

Une grosse partie de l'extra-courant de rupture est d'ailleurs absorbée par la soupape électrolytique de Royer figurée en S. Elle est constituée par deux électrodes, une anode en aluminium et une cathode en charbon de cornue plongées dans une solution à 10 % d'acide tartrique et quelques gouttes d'aldéhyde formique pour empêcher la formation de cultures.

Quand le courant alimente l'électro-aimant, la soupape ne fonctionne pas parce qu'elle est connectée de telle sorte que l'aluminium est le pôle positif. Dès qu'on coupe le circuit de l'électro-aimant, le courant de self-induction peut traverser la soupape, car le pôle positif est cette fois le charbon.

Le réglage fin du courant se fait à l'aide d'une résistance R_3 (marquée 25 ampères 16 ohms) mise en dérivation sur le courant principal de l'électro-aimant et d'un ampèremètre shunté A mis également sur le circuit de celui-ci, ampèremètre qu'il faut maintenir toujours à la même indication.

Les mesures étaient faites avec le courant circulant dans l'électro-aimant dans les deux sens opposés, ceci étant obtenu au moyen de l'inverseur I placé à côté de l'électro-aimant.

Un dispositif automatique déclanche une sonnerie lorsqu'on a oublié de faire passer l'eau dans les bobines de l'électro-aimant.

Topographie du champ magnétique. — Nous avons fait la topographie du champ magnétique en nous servant du gaussmètre décrit par M. G. Dupouy. Cet appareil, préalablement étalonné permet par une simple lecture sur une graduation de mesurer le champ magnétique. Il est supporté par trois vis calantes et un niveau à bulle, qui permettent de lui donner une orientation initiale déterminée.

L'appareil tout entier est posé sur une plaque d'aluminium qui peut subir un mouvement de translation par rapport à un support robuste en aluminium et laiton. Un trait marqué sur cette plaque se promène devant une règle graduée en millimètres quand la plaque et l'appareil subissent le mouvement de translation. On s'arrange de telle sorte que seul le bout de la tige de l'appareil qui contient le cristal de siderose qui s'oriente dans le champ soit placé dans l'entrefer. Le niveau à bulle permet dans ces conditions de placer le cristal dans la position qu'il doit normalement occuper pendant les mesures.

Le tableau suivant nous montre les diverses valeurs du

champ magnétique mesuré avec le gaussmètre Dupouy pour diverses intensités du courant d'alimentation et avec l'entrefer de 10 millimètres.

Int. Amp.	Entrefer	Abscisse	Champ	Plot du rhéost. de réglage
50	10 mm.	0	28,750 gs.	4
58	»	»	29,650	5
64	»	»	30,000	6
70	»	»	30,250	7
65	»	»	30,500	8

La valeur zéro de l'abscisse représente le milieu de l'entrefer pris comme moyenne de deux lectures faites aux extrémités des pièces polaires et lue sur le support de l'appareil.

J'ai employé comme courant d'alimentation pour toutes mes mesures de rotation magnétique la valeur de 70 ampères.

Le graphique suivant représente des courbes donnant pour chaque entrefer les valeurs du champ magnétique de l'électro-aimant Weiss avec le courant de 70 ampères. Ces courbes donnent la topographie du champ depuis le centre de l'entrefer jusqu'à la pièce polaire.

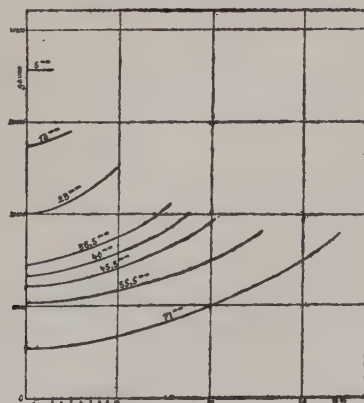


Fig. 9.

Les abscisses donnent les valeurs des distances en millimètres à partir du centre de l'entrefer.

L'entrefer a été déterminé par la condition du maximum de la fonction :

$$f(e) = \int_{-e}^{+e} \mathcal{H} dl.$$

La courbe suivante représente les différentes valeurs des potentiels magnétiques en gauss/millimètres pour les divers entrefers, le courant dans l'électro-aimant gardant une valeur constante de 70 ampères. Sur les abscisses sont portées les valeurs de l'entrefer en millimètres.

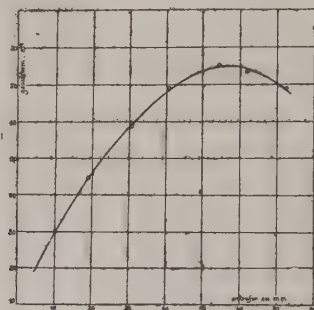


Fig. 10.

La figure nous montre que dans ces conditions la valeur maximum du potentiel magnétique correspond à un entrefer de 55 millimètres.

Cuves employées pour l'examen des substances organiques fondues. — La cuve que j'ai imaginé pour l'étude de la rotation magnétique des substances organiques fondues est représentée sur la figure 11.

Elle est en bronze non magnétique doré à l'intérieur ; elle a 30 millimètres de longueur, 6 millimètres de diamètre intérieur et 25 millimètres de diamètre extérieur.

Vers les deux extrémités sont aménagées des gorges permettant l'introduction des agrafes servant à serrer les couvre-objets (c_1 et c_2). Ces agrafes ont été choisies, de façon à n'être pas magnétiques, à avoir une élasticité suffisante ne disparaissant pas par chauffage. Elles sont en platinor ⁽¹⁾ comme

⁽¹⁾ Le platinor fourni par la maison « Métaux précieux » de Paris, est un alliage 75 % d'or et 25 % de cuivre, zinc, etc. dans des proportions variables. J'ai essayé ces agrafes dans des champs magnétiques assez puissants ; elles ne subissent aucune action de la part du champ.

les ressorts utilisés dans les cuves de biréfringence magnétique.

Deux disques de laiton A' , coupés comme le montre la figure, sont intercalés entre les glaces c_1 et c_2 pour ménager une couche d'air assurant une meilleure uniformité de la tempé-

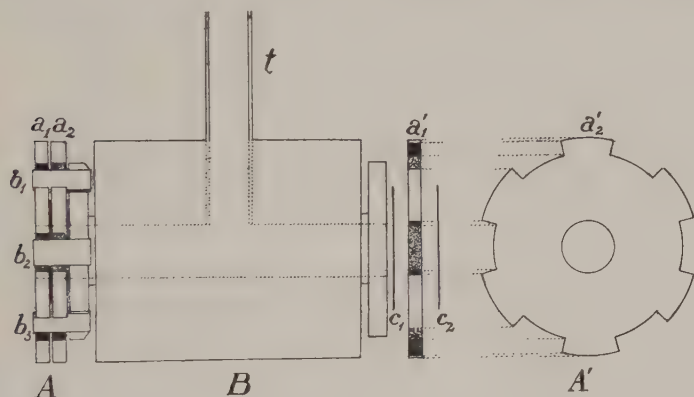


Fig. 11.

rature à l'intérieur de la cuve. Un sondage au moyen d'une pince thermo-électrique a permis de constater que cette uniformité de température se maintient jusqu'à 200°.

Le tube latéral (t) de laiton non magnétique, brasé à l'argent sur la cuve, sert à l'introduction d'abord de la substance, puis d'un thermomètre de précision à tige mince (3 millimètres) dont le réservoir plonge entièrement dans la substance fondue.

Chauffage des cuves. — Les cuves sont chauffées au moyen d'un four électrique. Le four est formé d'un cylindre de laiton divisé suivant deux génératrices en deux parties qui sont assemblées par une charnière. Le demi-cylindre supérieur est muni d'une cheminée verticale permettant le passage du tube de la cuve destiné au logement du thermomètre. Le four épouse exactement la forme de la cuve.

La partie inférieure porte une tige de section carrée coulisant dans un logement porté par un support. Ce dispositif permet d'enlever la cuve et le four et de les remettre exactement dans la même position sans modifier le réglage optique obtenu une fois pour toutes à l'aide des vis calantes du support.

L'enroulement, en fil de constantan de 0 mm. 3 est enrobé

dans une pâte de kaolin et de silicate de sodium ; il est séparé du cylindre du four par des plaquettes de mica.

L'alimentation du four se fait par l'intermédiaire de deux serre-fils fixés à un bloc de bois solidaire du support. Les deux autres fils conduisent à une résistance potentiométrique ⁽¹⁾ qui est alimentée par du courant continu ⁽²⁾. Un ampèremètre indique à chaque moment le degré du chauffage.

DISPOSITIF OPTIQUE POUR LA MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

Le dispositif optique que j'ai employé pour la mesure des rotations magnétiques se compose des parties suivantes :

a) Source de lumière. — J'ai employé comme source de lumière un arc à mercure du modèle Cotton. Cet arc fonctionne sur courant continu de 110 volts. Une résistance est placée en série dans le circuit de l'arc et un voltmètre en dérivation aux bornes de l'arc.

Il est amorcé sur 4 ampères ; son régime normal correspond à 2 amp. 5 sous 30 volts environ. Dans ce cas l'arc est fixe et fonctionne comme une source de lumière constante et de grand éclat.

Deux lentilles de 17 cm. 8 de distance focale servent à concentrer la lumière de l'arc sur la fente du séparateur de radiations.

b) Séparateur de radiations. — J'ai employé comme M. de Mallemann, un séparateur de radiations comprenant un grand prisme à déviation constante (type Pellin-Broca) rempli de sulfure de carbone. Les rayons parallèles passent à travers le prisme produisant un spectre dans le plan de la fente où elles sont concentrées. En tournant le prisme les 3 radiations du

⁽¹⁾ Cette résistance potentiométrique est très commode pour obtenir avec précision la température convenable. Elle est du type ARG et fonctionne sur 110 volts.

⁽²⁾ On a préféré le courant continu par suite du frémisssement fâcheux qui peut même casser le fil de chauffage du four, que présente un circuit alimenté par le courant alternatif dans un champ magnétique puissant.

mercure peuvent passer successivement devant un trou d'un millimètre de diamètre pratiqué dans ce plan.

Le système dispersif ne sépare pas les deux raies jaunes du mercure et les mesures ont porté sur la lumière jaune moyenne ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$). Un diaphragme D placé dans le séparateur limite le faisceau lumineux.

c) **Faisceau de lumière parallèle, polariseur, analyseur.** — Devant la fente circulaire du séparateur, f qui constitue la source monochromatique de lumière se trouve une lentille de 6 centimètres de distance focale qui rend parallèle le faisceau lumineux. La lumière passe par un polariseur P (nicol), pénètre dans l'électro-aimant qui est diaphragmé par un diaphragme de papier noir (diamètre 5 millimètres) placé dans le canal des pièces polaires tronconiques, ceci afin de supprimer la lumière réfléchiée sur les parois du canal.

En suivant son chemin le faisceau parallèle entre dans la cuve et après avoir traversé l'autre pièce polaire, rencontre le système analyseur.

L'analyseur est constitué par un prisme à champ normal de Glazebrook A précédé d'un petit prisme de Lippich, p , qui occupe une moitié du champ seulement.

L'angle de pénombre est celui des sections principales des prismes A et p ; on peut le modifier en faisant tourner p par rapport à A. Les diaphragmes qui limitent les faisceaux de rayons réellement utilisés sont, l'un d , de 4 millimètres de diamètre, dans le plan de l'arête postérieure du prisme Lippich, arête qui forme la ligne de séparation des plages, et l'autre le cercle oculaire. On vise à l'aide d'une lunette L ce diaphragme d et c'est sur son image que l'œil met au point. La lunette a été choisie de telle manière que le diamètre de l'anneau oculaire (formé par l'image du tube) soit un peu inférieur au diamètre moyen de la pupille de l'œil, de sorte que celle-ci ne diaphragme pas le faisceau.

Les verniers de l'analyseur permettent de lire 1/100 de degré. L'échelle est illuminée par une lampe de poche alimentée par un transformateur sous-volteur (110-4 volts).

Enfin une petite loupe amovible placée devant l'analyseur permet, comme dans le cas de la biréfringence magnétique de constater l'égalsation de la température dans la cuve à liquide.

Réglage optique de la cuve dans l'entrefer. — Pour une orientation exacte de la cuve par rapport au champ magnétique, on pouvait utiliser l'image de retour donnée par la lumière réfléchie sur l'un des couvre-objets, à l'aide d'un écran blanc-noir percé d'un trou. Comme l'image réfléchie dans ces conditions était peu intense, j'ai employé un tube de laiton qui glissait exactement dans l'intérieur de la cuve et portait un petit miroir argenté, à faces parallèles, collé normalement à un de ses bouts. De cette manière on règle une fois pour toutes, la position de la cuve dans l'entrefer.

Précision des mesures. Causes d'erreurs. — 1° La précision avec laquelle on mesure l'angle de rotation dépend de l'angle de pénombre et de l'intensité de la lumière.

Dans mes mesures, cet angle n'a pas dépassé 1 degré pour le jaune et le vert du mercure et 2 degrés pour l'indigo. Chaque pointé était recommencé 3 fois. On ne pouvait en faire d'avantage car la température aurait pu changer.

On a fait, dans certains cas, de nouvelles séries de lectures en tournant l'analyseur de 180° ; ces lectures coïncident parfaitement avec les précédentes quand l'analyseur est correctement placé dans le faisceau lumineux.

On a calorifugé la cuve en l'entourant de fil d'amiante. L'équilibre de la température était réalisé en quelques minutes ; il se faisait toujours en présence du champ magnétique.

Pendant les lectures, la constance de l'intensité du courant était soigneusement surveillée et maintenue à 0 amp. 25 près à l'aide de la résistance du réglage fin.

L'erreur de lecture commise était d'environ 2/100 de degré pour le jaune et le vert du mercure et 4/100 pour l'indigo, ce qui conduisait à une erreur totale absolue de 4 % et 8 %. Comme les valeurs moyennes de rotations étaient d'environ 20° pour le jaune et le vert et le double pour l'indigo, il s'ensuit que l'erreur relative totale reste toujours inférieure à 1/500 pour toutes les radiations.

2° Influence de la trempe du verre. — En considérant la vibration rectiligne qui fait l'angle ρ avec l'une des lignes neutres du premier galet et en appliquant la formule classique $\text{tg } 2\theta = \text{tg } 2\rho \left(1 - \frac{v^2}{2}\right)$ pour la vibration elliptique émergente

(le retard φ apporté par le galet étant petit) on s'aperçoit que le retard de la lame n'intervient qu'au 2^d ordre. Si cette vibration elliptique subit une rotation imposée par la substances et tombe sur l'autre galet (lui aussi trempé), une discussion plus approfondie montre que la composition des rotations produites par les deux galets dépend de l'orientation des lignes neutres l'une par rapport à l'autre et aussi du pouvoir rotatoire de la substance. Suivant les cas, les rotations produites par les 2 galets peuvent être de même sens ou de sens inverse.

3^o Correction dues aux couvre-objets. — Avant de faire le remplissage d'une cuve, on a mesuré la rotation magnétique des quatre couvre-objets de la cuve vide pour les 3 radiations du mercure. Ces nombres doivent être retranchés respectivement de ceux qui représentent les rotations des diverses substances à étudier.

On a essayé de même d'étudier la variation de ces rotations avec la température jusqu'à 150°. Les différences obtenues sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

4^o Correction due à la dilatation des cuves. — Les mesures étant relatives, j'ai rapporté toujours les rotations des diverses substances à celle de l'eau, dans des cuves de même longueur. L'eau a été mesurée dans la cuve à la température de 20°, et les substances à étudier dans la même cuve à des températures beaucoup plus élevées. Pour une élévation de température de 100° l'allongement est $18 \times 10^{-4} =$ approx.

$\frac{1}{500}$ en valeur relative, c'est-à-dire de l'ordre des erreurs d'expérience. La correction de dilatation dépasse dans certains cas (phénanthrène) six fois l'erreur de lecture commise. Elle s'impose donc pour des substances accusant de grandes rotations magnétiques et pour des températures supérieures à 100°.

5^o J'ai constaté que pour un angle de rotation du plan de polarisation de la lumière supérieure à une quarantaine de degrés, l'extinction des plages devenait de plus en plus mauvaise et gênait beaucoup les pointés. J'ai cru d'abord que cela provenait de la mauvaise diaphragmation des lentilles du séparateur ainsi qu'aux réflexions parasites sur les parois du prisme et des tubes. Toutes dispositions étant prises, je n'ai

pu obtenir de bons pointés qu'en mettant derrière la fente de sortie du séparateur des filtres liquides ⁽¹⁾. L'explication tient peut-être à ce que le séparateur laisse toujours passer, outre les radiations principales, à cause de la diffusion de la lumière, un spectre continu assez faible, dont on n'aperçoit l'effet gênant que pour un angle de rotation assez grand, quand il se superpose à la lumière monochromatique et gêne alors les pointés.

6. Influence du champ magnétique créé par le fil de chauffage

— L'influence du champ magnétique parasite créé par l'enroulement du fil résistant autour du four est presque nulle. En effet, le fil de chauffage disposé dans l'entrefer reste parallèle aux lignes de forces du champ de l'électro-aimant ; il résulte que la composante du champ créé par le fil de chauffage reste toujours perpendiculaire au champ magnétique de l'électro. D'autre part ces petites influences se compensent aussi par suite du mode d'enroulement adopté pour ce fil : deux circuits du courant de chauffage, rapprochés, sont parcourus par des courants de sens inverse.

Mesure des indices de réfraction des substances organiques fondues. — L'indice de réfraction d'un liquide peut être obtenu en enfermant celui-ci dans un prisme creux, en mesurant l'angle du prisme A , le minimum de déviation de la lumière transmise δ , et en calculant l'indice de réfraction n d'après la formule bien connue

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A - \delta)}{\sin \frac{A}{2}}.$$

Les signes des angles qui apparaissent dans cette équation sont choisis suivant le système proposé par J. Guild.

Morton Masius et W. E. Lawton ⁽²⁾ ont considéré l'effet

⁽¹⁾ Les filtres employés sont, pour :

$\lambda = 578 \text{ m}\mu$, filtre eosine ;

$\lambda = 546 \text{ m}\mu$, filtre sulfate de néodyme et bichromate de potassium ;

$\lambda = 436 \text{ m}\mu$, filtre solution d'eau céleste et sulfate de quinine.

⁽²⁾ *Journ. Opt. Soc. of America*, **21**, 1931, p. 232.

provenant de ce que les fenêtres du prisme creux ne sont pas à faces parallèles, mais constituent des prismes d'angles α et β . Ils obtiennent l'expression suivante de l'indice :

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} n &= \frac{\sin \frac{1}{2}(A - \delta)}{\sin \frac{A}{2}} \left[1 - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \left(\cotg z - \cotg \frac{A}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right)^2 \cotg \frac{A}{2} \left(\cotg z - \cotg \frac{A}{2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta - \alpha}{2} - \frac{(g^2 - 1)(g^2 - n^2)}{(n^2 - 1)g^2 \cos^2 z} \right) \right]. \end{aligned} \right.$$

Dans cette équation g est l'indice de réfraction des glaces des fenêtres, A est l'angle du prisme, et z , un angle auxiliaire défini par la relation :

$$(2) \quad g \sin z = \sin \frac{1}{2}(A - \delta),$$

la réduction pour l'air n'ayant pas été faite.

En général on néglige les termes comprenant les puissances élevées des petites quantités α et β et l'équation prend la forme :

$$(3) \quad n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A - \delta)}{\sin \frac{1}{2}A} \left[1 - \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \left(\cotg z - \cotg \frac{A}{2} \right) \right].$$

L'emploi de cette formule n'est pas commode, d'une part parce que l'angle A doit être mesuré au goniomètre avec la même précision que δ , d'autre part, parce que les deux autres quantités — par exemple g et $(\alpha + \beta)$ — quoique ne demandant pas une grande précision, nécessitent néanmoins des méthodes spéciales ou des appareils auxiliaires.

Les mêmes auteurs montrent que la détermination de n peut être réduite à une mesure de trois quantités similaires, par exemple trois minimums de déviation au lieu de 4 quantités différentes A , δ , g et $(\alpha + \beta)$.

D'autre part si l'on connaît les valeurs de n pour quelques liquides avec une assez grande précision la valeur de n pour tout autre liquide peut être trouvée à l'aide d'une formule d'interpolation exacte qui n'exige qu'une seule mesure pour chaque liquide à étudier.

Emploi d'une moyenne des trois minimums de déviations. —

Dans le cas d'un prisme solide, Glazebrook a suggéré une méthode, réalisée par Gifford, dans laquelle l'indice de réfraction d'un solide est déterminé par δ , moyenne des trois minimums de déviation correspondant aux trois angles du prisme. L'indice dépend dans ce cas du fait que δ est égal au minimum de déviation correspondant à un angle du prisme d'exactement 60° . Si les trois angles du prisme diffèrent de 60° de moins de dix minutes, l'indice de réfraction peut être calculé par la formule :

$$(4) \quad n = \frac{\sin \frac{1}{2}(60^\circ - \bar{\delta})}{\sin \frac{1}{2}60^\circ} = 2 \sin \frac{1}{2}(60^\circ - \bar{\delta})$$

sans introduire une erreur plus grande qu'une unité de la sixième décimale. Ceci nous dispense de mesurer l'angle A.

Morton Masius et W. E. Lawton ont montré que la même méthode permet de déterminer l'indice de réfraction d'un liquide enfermé dans un prisme creux.

On a donc en pratique

$$n = 2 \sin \frac{1}{2}(60 - \bar{\delta}) \quad \text{ou} \quad \bar{\delta} = \frac{1}{3}(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3).$$

Cette formule donne un moyen pour obtenir une bonne détermination de la valeur de n en mesurant 3 quantités semblables, c'est-à-dire les 3 minimums de déviations correspondants aux 3 angles du prisme.

Emploi d'une formule d'interpolation. — Si le liquide est renfermé dans un prisme creux, la correction des fenêtres peut être négligée et l'on obtient pour 2 liquides d'indices N et n ,

$$N = \frac{\sin \frac{1}{2}(A - D)}{\sin \frac{A}{2}} \quad \text{et} \quad n = \frac{\sin \frac{1}{2}(A - \delta)}{\sin \frac{A}{2}}$$

$$\cotg \frac{A}{2} = \frac{\cos \frac{D}{2} - N}{\sin \frac{D}{2}} = \frac{\cos \frac{\delta}{2} - n}{\sin \frac{\delta}{2}},$$

d'où

$$\sin \frac{1}{2}(D - \delta) = n \sin \frac{1}{2}D - N \sin \frac{1}{2}\delta.$$

De même pour deux substances d'indices N et n'

$$\sin \frac{1}{2}(D - \delta') = n' \sin \frac{1}{2}D - N \sin \frac{1}{2}\delta'.$$

En multipliant les deux dernières équations entre elles et en ordonnant l'équation qui en résulte, on obtient :

$$N \sin \frac{1}{2}(\delta' - \delta) = n \sin \frac{1}{2}(\delta' - D) + n' \sin \frac{1}{2}(D - \delta).$$

Cette équation permet une interpolation (ou extrapolation) simple pour N , si D est mesuré et δ, δ', n et n' sont connus. Elle n'exige pas des fenêtres à faces rigoureusement parallèles et l'angle du prisme, A peut être arbitraire.

Mesure des indices de réfraction. Dispositif expérimental. — J'ai mesuré les indices de réfraction des substances fondues par la méthode du prisme creux, en utilisant le procédé du minimum de déviation. Le dispositif se compose de trois parties (fig. 12).

1° Sur la plateforme tournante du goniomètre, on dispose une plaque de laiton isolée thermiquement de la plateforme par plusieurs couches de mica et d'amiante ; au centre de cette plaque de laiton est soudé un bloc métallique dans lequel s'encastre exactement le prisme qui contient la substance à étudier ;

2° Le prisme triangulaire de laiton a une base équilatérale 20 millimètres de côté ; sa hauteur est de 20 millimètres. Les trois surfaces latérales du prisme sont percées de trous de 12 millimètres de diamètre. Sur la face supérieure on a brasé à l'argent un tube de laiton de 40 millimètres de hauteur dans lequel on introduit un thermomètre de précision gradué de 0° à 300°.

Sur les trois surfaces latérales dépolies, on applique avant chaque expérience des galets circulaires de pyrex de 14 millimètres de diamètre et 0, mm. 8 d'épaisseur ; ces galets sont pressés contre la face du prisme au moyen de plaques de laiton maintenues par 3 vis.

3° L'ensemble que nous venons de décrire, est entouré d'un four ayant la forme indiquée par la figure ; ce four s'adapte

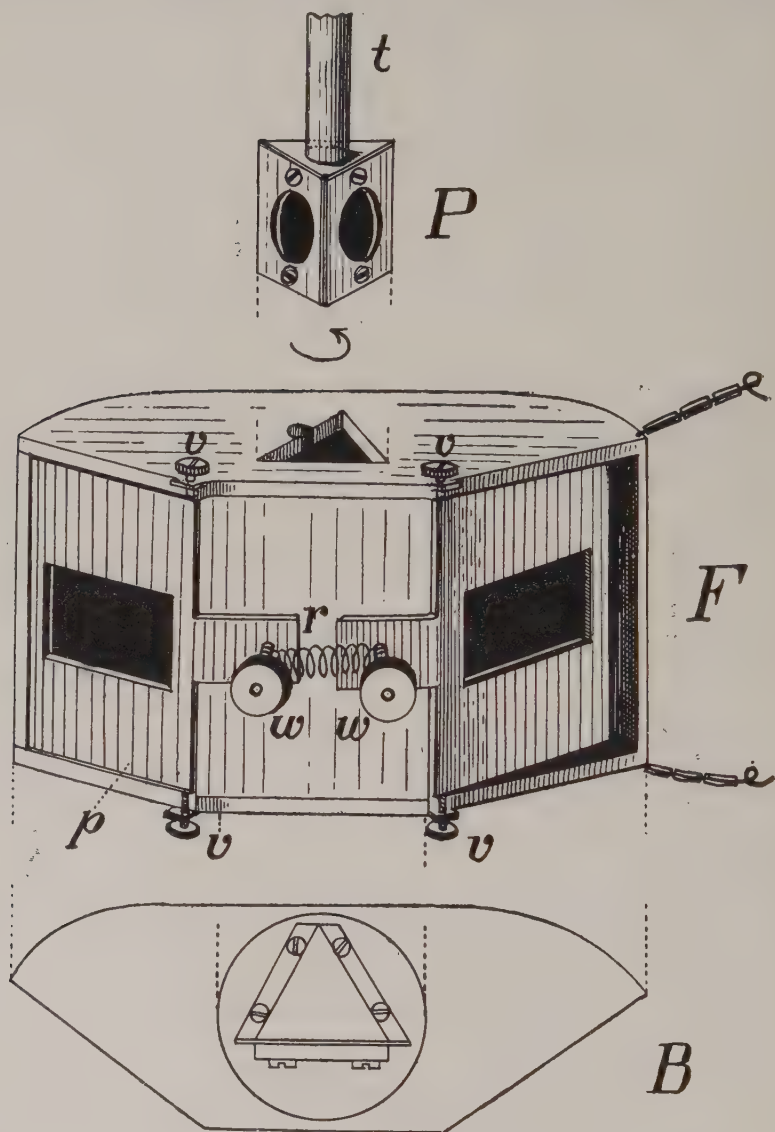


Fig. 12.

exactement sur la plateforme inférieure au moyen de 2 butées et 2 trous. Il est constitué par une cage de laiton assez épaisse.

Deux fenêtres mobiles sont prévues, l'une laissant passer la lumière provenant du collimateur, l'autre laissant passer la lumière émergeant du prisme ; ces deux fenêtres, constituées par des couvre-objets, sont placées normalement aux faisceaux lumineux. Le four, ainsi que la partie métallique des fenêtres, est chauffé par une résistance constituée par un fil de constantan (diamètre 0 mm. 2) maintenu contre les parois du four par une pâte de silicate de sodium et kaolin.

Un trou placé dans la partie supérieure du four laisse passer la cheminée du prisme qui contient le thermomètre.

J'ai utilisé un goniomètre de laboratoire qui permettait la mesure des angles à 1 minute près. Un monochromateur et une lentille projetait le spectre d'un arc Cotton sur la fente du goniomètre. La précision des mesures obtenue 0,0001 ⁽¹⁾ bien que, lorsque la température s'élevait beaucoup (140° par exemple) l'image de la fente paraissait s'élargir et devenir moins nette.

⁽¹⁾ Je suppose ici négligeable une influence qui peut quelquefois empêcher d'atteindre la précision théorique : il s'agit des aberrations sphériques des lentilles du goniomètre et du déplacement de l'image qui en résulte, indépendamment de la déviation par réfraction, lorsque par exemple le faisceau transmis n'est qu'une portion du faisceau incident d'ailleurs variables avec la longueur d'onde de la radiation utilisée. On diminue l'erreur autant qu'on le peut en plaçant le prisme de telle sorte que le faisceau utile soit à peu près centré sur l'axe des lentilles.

CHAPITRE IV

MESURE DE ROTATION MAGNÉTIQUE SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES FONDUES

Les substances organiques dont je me suis proposé d'étudier les rotations magnétiques, sont pour la plupart à l'état solide à la température ordinaire. Elles font partie, à peu près toutes, de la série aromatique, série qui présente de grandes rotations magnétiques.

Les mesures sur la variation thermique des constantes de Verdet de ces substances sont d'ailleurs peu nombreuses. Becquerel et Perkin ⁽¹⁾ sont les seuls à avoir fait quelques mesures de cette constante sur des corps fondus. Il importait d'autant plus de les étendre, que l'on peut se proposer de comparer les résultats nouveaux avec les valeurs déduits de la théorie récemment publié par de Mallemann ⁽²⁾.

Les corps qui ont le plus attiré mon attention sont ceux de la série naphthalénique. J'ai cherché, autant que possible, à me procurer les corps les plus purs dans cette série, à étudier l'influence sur la dispersion magnétique des radicaux fixés sur le noyau naphthalénique en faisant en même temps une comparaison avec les résultats obtenus jusqu'ici avec le noyau benzénique. En outre l'étude a été étendue à d'autres composés organiques où les atomes forment dans la molécule, des associations différant de celles du noyau naphthalénique, ceci dans le but de voir comment varie la rotation magnétique avec le changement de structure moléculaire.

L'étude de la dispersion a été faite avec les trois raies

⁽¹⁾ PERKIN, *Trans. Chem. Soc.*, **89** (1906), p. 854 ; **91** (1907), p. 806.

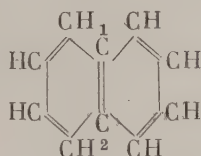
⁽²⁾ DE MALLEMAN. *Journal de Physique*, **7** (1926), p. 295.

jaune, verte et indigo du mercure (578 $m\mu$, 546 $m\mu$, et 436 $m\mu$).

Toutes les mesures ont été faites avec la même intensité du champ dans l'électro-aimant. L'aiguille de l'ampèremètre de contrôle dont le shunt était sur le circuit de l'électro restait constamment à la division 35 ce qui correspondait à un courant d'alimentation d'environ 70 ampères. Dans ce champ magnétique la rotation produite par une couche d'eau bidistillée remplissant la cuve était $\alpha = 8^{\circ}17$ ($\lambda = 578 m\mu$, $t = 20^{\circ}$).

On en déduit que la différence de potentiel magnétique employée était 36.000 gauss/centimètres et le champ voisin de 12.000 gauss.

Mesure sur le naphthalène. — Le naphthalène sur lequel on a expérimenté est un produit bisublimé de fabrication Schuchardt. Il se présente en paillettes blanches qui ont 80°C comme point de fusion. La formule de constitution est



Les colonnes des tableaux suivants représentent : t , la température de l'expérience ; α , la rotation magnétique du plan de polarisation de la lumière ($\lambda = 578 m\mu$) corrigé de la dilatation de la cuve ; ρ_e le rapport de cette rotation à celle de l'eau à 20°C ; Λ , la constante de Verdet de la substance, en prenant comme valeur de cette constante pour l'eau $\Lambda_{20^{\circ}}^{578} = 0,0136$, donnée par Rodger Watson, et Λ_s , les quotients $\frac{\Lambda}{d}$ de cette constante par la densité de la substance à la température de l'expérience.

Naphthalène				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
83 ^o 5	28,19	3,45	$4,69 \times 10^{-2}$	$4,84 \times 10^{-2}$
111 ^o 5	27,53	3,37	4,58	4,82
125	27,03	3,31	4,50	4,76
165	25,75	3,15	4,28	4,69
185	24,75	3,03	4,12	4,63

Les valeurs de la constante de Verdet et de la constante spécifique de rotation magnétique sont données avec 2 décimales exactes.

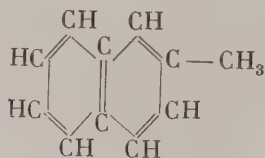
A la température de 83°5 on a trouvé

$$\alpha_j = 28^{\circ},19, \quad \alpha_v = 32^{\circ},41, \quad \alpha_t = 60^{\circ},60,$$

d'où

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15, \quad \frac{\alpha_t}{\alpha_j} = 2,15, \quad \frac{\alpha_t}{\alpha_v} = 1,87.$$

Mesure sur le β -méthyl-naphthalène. — Le β -méthyl-naphthalène est de provenance Schuchardt (ayant 32° comme point de fusion). Formule de constitution



β -méthyl-naphthalène				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
34°	27,11	3,32	$4,51 \times 10^{-2}$	$4,67 \times 10^{-2}$
49°	26,76	3,27	4,45	4,63
78°5	26,23	3,21	4,36	4,60
111°7	25,25	3,09	4,20	4,51
142°5	24,39	2,98	4,06	4,44
174°	23,45	2,87	3,90	4,41

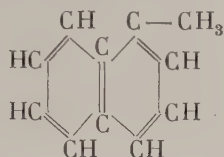
On a pour la dispersion à 49°

$$\alpha_j = 26,76, \quad \alpha_v = 30,77, \quad \alpha_t = 57,80,$$

d'où

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15, \quad \frac{\alpha_t}{\alpha_j} = 2,16, \quad \frac{\alpha_t}{\alpha_v} = 1,87.$$

Mesure sur α -méthyl-naphtalène. — Substance liquide de provenance Schuchardt. Formule de constitution



α -méthyl-naphtalène				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
19°	28,68	3,51	$4,77 \times 10^{-2}$	$4,68 \times 10^{-2}$
60°	27,57	3,37	4,59	4,61
104°5	26,37	3,23	4,39	4,60
164°	24,64	3,02	4,10	4,60

On a trouvé comme dispersion à 19°C :

$$\alpha_j = 28,68, \quad \alpha_v = 33,23, \quad \alpha_i = 63,32,$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15_8, \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,20_7, \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 1,93.$$

On a pris la dispersion aussi pour la température de 164°, surtout en vue de déterminer la valeur du rapport $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$. Les valeurs sont :

$$\alpha_j = 24,49, \quad \alpha_i = 53,33,$$

donc :

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,17_7.$$

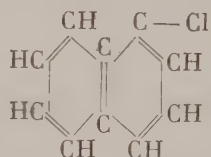
La valeur ainsi obtenue pour le rapport de dispersion $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ est plus petite que la valeur déterminée plus haut, la différence étant au moins 3 fois plus grande que les erreurs expérimentales possibles.

Nous voyons donc l'intérêt que présente la mesure d'un tel rapport pour deux températures assez distantes, ce qui nous permet de mettre en évidence des variations assez lentes de

la dispersion en fonction de la température. Ces variations n'apparaissent pas aussi nettement pour d'autres substances à point de fusion plus élevé, et pour lesquelles l'intervalle de température étudié était plus petit. Les variations systématiques en fonction de la température étaient dans ces cas de l'ordre des erreurs d'expérience, ce qui rendait impossible toute conclusion certaine.

Nous devons remarquer que pour le cas étudié plus haut de l' α -méthyl-naphtalène, on observe un léger jaunissement de la substance quand la température est maintenue assez longtemps à un degré assez élevé.

Mesure sur α -chloronaphtalène. — La substance est liquide, de provenance Rhône-Poulenc. Formule de constitution



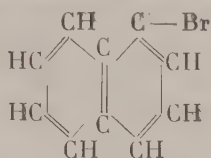
α -chloronaphtalène				
t	α	ρ_c	Λ	Λ_s
18°	29,53	3,61	$4,91 \times 10^{-2}$	$4,25 \times 10^{-2}$
50°	28,80	3,52	4,79	4,22
77°	28,25	3,46	4,70	4,21
121°	27,00	3,30	4,49	4,18
140°	26,44	3,24	4,40	4,18

et comme dispersion à 18°

$$\alpha_j = 29,53 \quad \alpha_v = 34,16 \quad \alpha_i = 65,47$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15 \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,21_s \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 1,93$$

Mesure sur le α -bromonaphtalène. — Substance liquide de provenance Rhône-Poulenc. Formule de constitution :

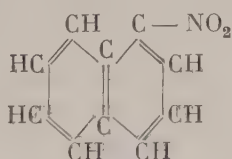


α -bromonaphtalène				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
20°	31,21	3,82	$5,19 \times 10^{-2}$	$3,68 \times 10^{-2}$
58°	30,42	3,72	5,06	3,65
91°	29,70	3,63	4,94	3,65
102°	29,34	3,59	4,88	3,64

et pour dispersion à 20°

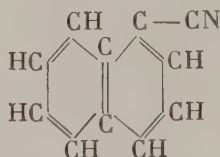
$$\begin{array}{lll} \alpha_j = 31,21 & \alpha_v = 36,07 & \alpha_j = 68,62 \\ \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15 & \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,20 & \frac{\alpha_j}{\alpha_v} = 1,91 \end{array}$$

Mesure sur α -nitronaphtalène. — Substance de provenance Schuchardt ; se présente en masses spongieuses cristallines jaunes ayant 61° comme point de fusion. Formule de constitution



α -nitronaphtalène				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
72°5	21,72	2,66	$3,61 \times 10^{-2}$	$2,98 \times 10^{-2}$
100°	21,08	2,58	3,51	2,94
150°	19,64	2,40	3,27	2,86
190	18,20	2,23	3,03	2,78

Mesure sur α -naphtonitrile. — Substance de provenance Schuchardt, se présente en poudre spongieuse cristalline, jaune qui fond à 38°. Formule de constitution



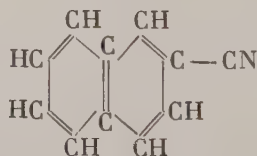
Etudiée sous une épaisseur d'un centimètre. Liquide jaune foncé. Présente le phénomène de la surfusion.

α -naphtonitrile				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
47	15,92	3,17	$4,31 \times 10^{-2}$	$4,03 \times 10^{-2}$
83°	15,47	3,08	4,19	3,96
128°	14,91	2,97	4,04	3,89
155°	14,51	2,89	3,93	3,85

Comme dispersion on a trouvé à 83°

$$\alpha_j = 15,47; \quad \alpha_v = 17,79; \quad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15$$

Mesure sur β -naphtonitrile. — Substance de provenance Schuchardt se présente en grumeaux jaunes qui fondent à 67° en donnant un liquide rose-jaunâtre. Formule de constitution chimique



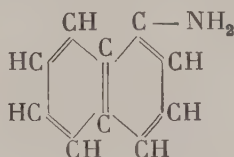
Présente le phénomène de la surfusion

β -naphtonitrile				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
56°	26,64	3,26	$4,43 \times 10^{-2}$	$4,15 \times 10^{-2}$
77°	26,17	3,20	4,35	4,11
93°	25,88	3,17	4,31	4,10
115°	25,44	3,11	4,23	4,08

La dispersion à 93° a donné

$$\alpha_j = 25,88; \quad \alpha_v = 29,80; \quad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15$$

Mesure sur α -naphtylamine. — Substance de provenance Kahlbaum se présente en poudre cristalline rose. Fond à 50° en donnant un liquide jaune-rougeâtre. Étudiée sous une épaisseur d'un centimètre. Formule de constitution chimique :



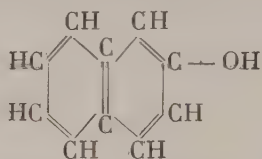
α -naphtylamine				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
70°	25,14	5,01	$6,81 \times 10^{-2}$	$6,26 \times 10^{-2}$
135°	23,21	4,62	6,29	6,01
150°	22,74	4,53	6,16	5,99

et comme dispersion à 70° :

$$\alpha_j = 25,14; \quad \alpha_v = 30,90; \quad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,22_8$$

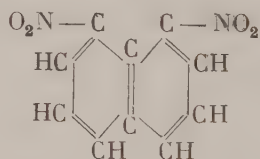
Mesure sur le β -naphthol. — Substance de provenance Schu-

chardt. Cristaux jaunâtres fondant à 122°. Etudiée sous une épaisseur d'un centimètre. Formule de constitution chimique :



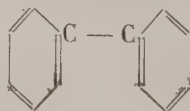
3-naphtol				
<i>t</i>	α	ρ_e	Λ	Λ_e
136°	17,70	3,52	$4,79 \times 10^{-2}$	$4,62 \times 10^{-2}$
165°	17,19	3,42	4,65	4,59

Mesure sur le dinitronaphtalène 1/8. — Substance de provenance Schuchardt se présente en poudre cristalline gris-jaune donnant un liquide jaune-foncé. Etudiée sous une couche d'un centimètre. Formule chimique :



Dimitronaphtalène 1/8				
<i>t</i>	α	ρ_e	Λ	Λ_s
176°	10,66	2,12	$2,88 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-2}$
204°	10,41	2,07	2,81	2,26

Mesure sur le diphényle, — Substance de provenance Schuchardt, se présente en masse cristalline blanche, légèrement rose, qui fond à 70°. Formule de constitution chimique :



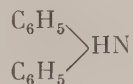
Diphényle				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
71°	23,96	2,93	$3,99 \times 10^{-2}$	$4,01 \times 10^{-2}$
95°	23,48	2,87	3,91	4,01
133°	22,58	2,76	3,76	4,00
158°	22,03	2,69	3,67	4,00
172°5	21,66	2,65	3,61	4,00

La dispersion à 133° a donné les valeurs :

$$\alpha_j = 22,58 ; \quad \alpha_v = 26^\circ ; \quad \alpha_i = 46,74$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,15 ; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,07 ; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 1,79$$

Mesure sur la diphénylamine. — La substance de provenance Schuchardt se présente en cristaux blancs brillants, qui fondent à 54°. La formule de constitution chimique est



Diphénylamine				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
68°	31,17	3,82	$5,19 \times 10^{-2}$	$4,98 \times 10^{-2}$
91°	30,40	3,72	5,06	4,93
114°	29,57	3,62	4,92	4,88
132°	28,86	3,53	4,78	4,84
151°	28,09	3,44	4,68	4,79

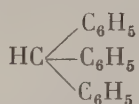
On a obtenu à 68°

$$\alpha_j = 31,17 ; \quad \alpha_v = 36,28 ; \quad \alpha_i = 74,49$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,16 ; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,39 , \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 2,05$$

Mesure sur le triphénylméthane. — Substance de provenance Schuchardt se présente en poudre fine cristalline,

blanche, fondant à 92°; elle en est très fluorescente à l'état liquide. Sa formule chimique est :



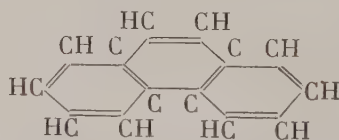
Triphénylméthane				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
104°5	22,41	2,74	$3,73 \times 10^{-2}$	$3,69 \times 10^{-2}$
112°	22,27	2,73	3,67	3,69
134°	21,79	2,67	3,63	3,67
150°5	21,39	2,62	3,56	3,65

Pour la dispersion à 112° on a obtenu :

$$\alpha_j = 22,27; \quad \alpha_v = 25,56; \quad \alpha_i = 45,87$$

$$\alpha_v = 1,14_8; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,06; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 1,79$$

Mesure sur le phénanthrène. — Substance de provenance Schuchardt, se présente en paillettes soyeuses blanches qui fondent à 100°. Sa formule de constitution chimique est :



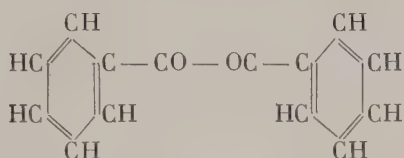
phénanthrène				
t	α	ρ_e	Λ	Λ_s
104°	34,92	4,27	$5,81 \times 10^{-2}$	$5,48 \times 10^{-2}$
126°	34,25	4,19	5,70	5,45
138°	33,81	4,14	5,63	5,42
152°	33,42	4,09	5,56	5,40
176°	32,65	3,99	5,43	5,37
217°	31,31	3,83	5,21	5,32

et pour dispersion à 104°

$$\alpha_j = 34,92 ; \quad \alpha_v = 40,50 ; \quad \alpha_i = 79,96$$

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,16 ; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 2,29 ; \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 1,97$$

Mesure sur le benzyle. — Substance jaune, de provenance Schuchardt, se présente en petits cristaux en forme d'aiguilles qui fondent à 95°C. Sa constitution chimique est :



Benzyle				
<i>t</i>	α	ρ_e	Λ	Λ_s
99°5	17,56	2,15	$2,92 \times 10^{-2}$	$2,66 \times 10^{-2}$
133°	17,02	2,08	2,83	2,62
172°	16,61	2,03	2,76	2,64
204°	15,86	1,94	2,64	2,58

La dispersion pour le jaune et le vert du mercure à 99°5 a donné :

$$\alpha_j = 17,56 ; \quad \alpha_v = 19,93 ; \quad \frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,13_5$$

Cette valeur n'indique pas une grande dispersion. Cependant nos mesures de biréfringence magnétique avaient montré que l'anisotropie magnétique de ce corps est anormalement grande.

En outre, les valeurs de la rotation magnétique ne dépendent pas du temps pendant lequel la substance a été maintenue à une température élevée. En effet, après avoir tracé la courbe de variation avec la température, en revenant à un point plus bas, on a constaté qu'on retrouvait exactement la même valeur (aux erreurs d'expérience près). Ces faits nous autorisent à croire que les causes de ces deux phénomènes sont de nature

différente. On peut supposer par exemple que la biréfringence magnétique est due à la molécule, pendant que la rotation magnétique est de nature atomique. Toute déformation moléculaire de la substance, déformation produite par l'association ou par l'oxydation, sous l'influence de la température ou d'un autre facteur physique — par exemple on peut envisager le changement du moment électrique induit de la molécule dû aux mêmes causes — peut produire le changement du couple d'orientation moléculaire, ce qui entraîne, comme on le sait, la modification de la biréfringence magnétique.

Cette déformation moléculaire n'intéresse pas la rotation magnétique qui serait de nature atomique. ou électronique et dépendrait moins de la façon dont ces atomes se disposent les uns par rapport aux autres.

CHAPITRE V

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA ROTATION MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Perkin représentait le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire d'un composé $C_nH_pO_qN_r$ par une expression de la forme $[M] = n\alpha + p\beta + q\gamma + r\delta$, où α , β , γ , δ , étaient des constantes caractéristiques des atomes C, H, O, et N. L'expérience a montré qu'il existe, presque toujours, entre la valeur ainsi calculée et la valeur observée, une différence qui dépend de la présence des doubles liaisons, des chaînes latérales, de la nature des groupements fonctionnels. etc.

Nous allons vérifier qu'il en est bien ainsi dans le tableau suivant où figurent quelques substances aromatiques.

Substance	M_{15}° (obs.)	M (calc.)	Différence
Benzène	41,284	—	+ 0,0
Toluène	12,150	12,30	— 0,15
<i>m</i> -xylène	12,853	13,32	— 0,47
Mesitylène	13,366	14,34	— 0,98
Acétophénone	12,597	13,67	— 1,07
Diphényle	25,304	22,06	+ 3,24
Dibenzyle	24,977	24,40	+ 0,87
Aniline	16,076	12,25	+ 3,82
<i>o</i> -phénylène-diamine	19,391	13,22	+ 6,17
<i>m</i> -phénylène-diamine	18,843	13,22	+ 5,62
Diméthyle <i>p</i> -diamine	26,239	15,27	+ 10,97
Hydroquinone diméthyléther	16,717	13,71	+ 3,00

Le tableau montre que la différence entre la rotation moléculaire observée et calculée varie avec la nature du radical greffé sur le noyau — le radical NH_2 ayant l'influence la plus marquée — et augmente quand les radicaux se multiplient (voir les 4 derniers exemples) ; le calcul théorique est alors en défaut.

La règle d'additivité qui est la base de calculs théoriques de Perkin veut (de même que pour la rotation magnétique des solutions) que la rotation produite par un corps composé soit la somme des rotations produites par des différents éléments chimiques qui les constituent. Le pouvoir magnétique moléculaire, donc, devrait être la somme d'un certain nombre de termes caractérisant chacun des atomes qui constituent la molécule. L'expérience montre qu'il ne s'agit que d'une règle approchée et cela s'expliquerait en admettant qu'il y a des influences mutuelles entre les divers atomes d'une même molécule, influences qui changent d'une molécule à l'autre.

J'ai essayé de rapprocher les valeurs obtenues par Perkin avec celles que j'ai obtenues en travaillant sur les mêmes substances à l'état fondu. Quoique les courbes de variation thermique, soient sensiblement des droites, il est risqué de faire une extrapolation qui atteint parfois un intervalle de température de 100 degrés. Pourtant les valeurs s'accordent en première approximation avec celles obtenues par Perkin qui a travaillé sur ces substances en solutions et à la température moyenne de 15°C.

Variation avec la température. — Nous avons indiqué que, d'après Perkin, l'influence de la température sur la rotation magnétique n'est pas très marquée et qu'en général les pouvoirs rotatoires spécifiques diminuent quand la température augmente. L'effet de la température semble dépendre de la constitution chimique. Le tableau suivant montre, d'après Perkin, la grandeur de l'effet de la température pour un petit nombre de corps aromatiques ; dans la troisième colonne, M, figure l'abaissement en rotation moléculaire correspondant à une élévation de 100°.

Substance	Formule	M
Benzène.....	C_6H_6	— 0,477
Toluène.....	$C_6H_5CH_3$	— 0,530
Benzophénone.....	$C_6H_5COC_6H_5$	— 0,689
Chlorobenzène.....	C_6H_5Cl	— 0,377
Phenyle.....	$(C_6H_5)_2S$	— 0,996
α naphtylamine.....	$C_{10}H_7NH_2$	— 1,561

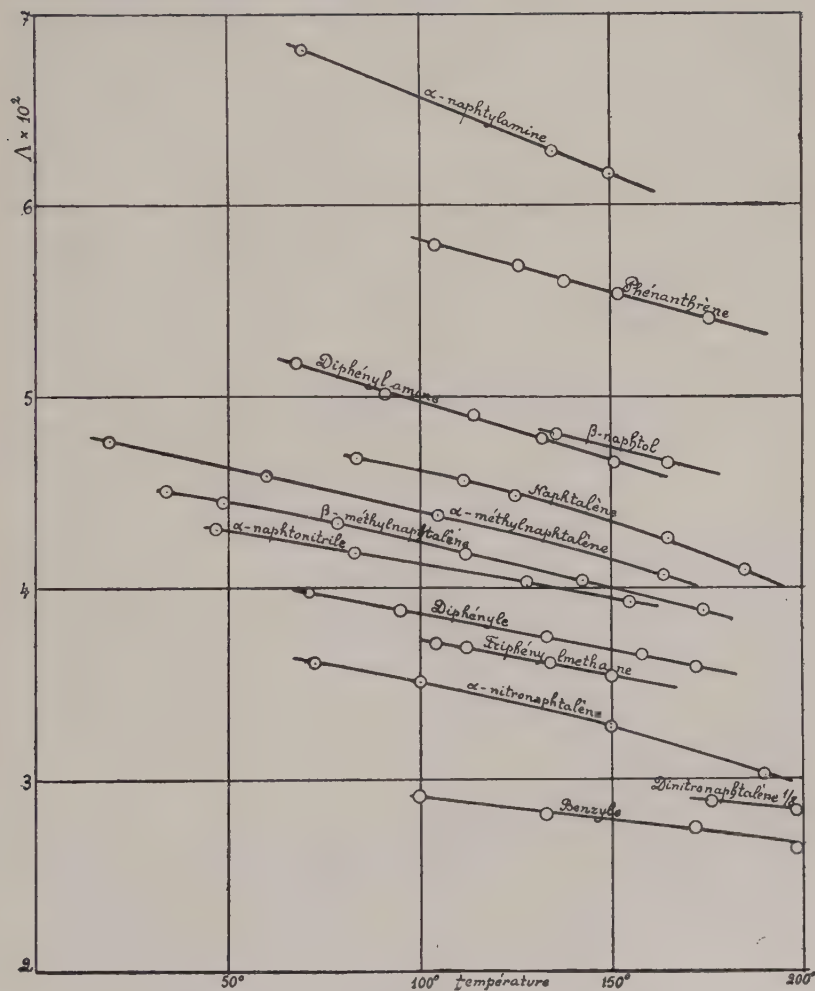


Fig. 13.

La figure 13 représente nos courbes de variation avec la température de la constante de Verdet de quelques substances organiques fondues.

Toutes ces courbes se rapprochent de droites, montrant nettement, pour quelques cas (naphtalène, α et β méthyl-naphtalène, α -nitronaphtalène) une faible concavité vers l'axe des températures ; c'est le contraire de ce que nous avons obtenu en étudiant pour les mêmes corps la variation thermique de la biréfringence magnétique : dans ce cas les courbes présentaient leur convexité vers l'axe des températures.

En général, on voit que la pente (l'angle que fait la courbe avec l'axe de t) augmente à mesure que la constante de Verdet de la substance est plus grande. La diminution absolue par unité de degré croît donc avec la grandeur de la rotation.

Si on considère la diminution relative pour un degré, soit $\frac{\Delta\alpha}{\alpha\Delta t}$, on constate en prenant les courbes extrêmes de la figure que cette diminution est pour le benzyle $\frac{1}{1150}$ et pour l' α -naphtylamine $\frac{1}{840}$. Elle paraît donc varier dans le même sens que la diminution absolue.

Cette remarque est encore valable pour les autres corps avec quelques exceptions, par exemple pour le β -méthyl-naphtalène elle atteint $\frac{1}{880}$ pendant que pour le [phénanthrène, corps caractérisé par une grande constante de Verdet, elle est plus petite : $\frac{1}{1015}$.

On observe en même temps qu'il y a une différence aussi à ce point de vue, entre ces diminutions relatives des rotations et celles qu'on avait trouvées pour les biréfringences magnétiques des mêmes corps. Ces derniers diminuent plus rapidement, les changements étant à peu près 4 fois plus grands que ceux des rotations magnétiques.

Variation avec la longueur d'onde. — Il y a, comme M. Dar-mois l'a montré le premier, une grande différence entre la dispersion rotatoire naturelle et la dispersion rotatoire magnétique ⁽¹⁾. Pendant que la première peut varier dans d'assez larges limites d'un corps à l'autre, même pour les corps à dis-

(1) G. BRUHAT, *Traité de Polarimétrie* (Ed. Revue d'Optique), 1930, p. 378.

persion normale, il n'en est pas de même du rapport de dispersion magnétique $\alpha_{436}/\alpha_{546}$ qui varie peu d'un corps à l'autre. Par exemple Lowry ⁽¹⁾ en travaillant sur les corps de la série grasse trouve des valeurs de ce rapport toutes comprises entre 1,63 et 1,64, les corps aromatiques donnant des valeurs un peu plus élevées, la valeur maximum obtenue étant 1,73.

Dans les mesures effectuées sur les corps aromatiques fondus, j'ai obtenu pour ce rapport une valeur toujours plus grande que celle indiquée ci-dessus. Ainsi pour le naphthalène et le β -méthyl-naphthalène, on a trouvé $\alpha_i/\alpha_v = 1,87$; pour l' α -méthyl-naphthalène et l' α -chloronaphthalène 1,93 ; pour l' α -bromonaphthalène 1,91 ; pour le diphenyle et le triphenyl-méthane 1,79 ; pour le phénanthrène 1,97 et enfin pour le diphenylamine 2,06.

On voit que la valeur du rapport $\frac{\alpha_i}{\alpha_v}$ dépasse 1,73 et que pour divers corps on obtient des valeurs bien différentes.

Représentons par :

$$\delta = \frac{\lambda_2^2 - \lambda_0^2}{\lambda_1^2 - \lambda_0^2}$$

l'expression de la dispersion rotatoire magnétique d'après la formule de Drude, où λ_0 est la longueur d'onde qui correspond aux vibrations propres de la molécule, c'est-à-dire la longueur d'onde d'absorption.

Considérons $\lambda_1 = 0,436 \mu$ et $\lambda_2 = 0,546 \mu$. Si le corps suivait la formule de Biot ($\lambda_0 = 0$) on aurait $\delta = \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = 1,58$. Le rapport est d'autant plus grand que λ_0 est plus grand. Quand λ_0^2 atteint la valeur 0,09 ce qui correspondrait à $\lambda_0 = 0,3 \mu$ (c'est-à-dire à une bande d'absorption située très près du spectre visible), la valeur maximum que puisse prendre δ est 2,10.

Dans le cas de la diphenylamine, la valeur de l'expression $\frac{\alpha_i}{\alpha_v} = 2,06$ conduit à admettre la proximité d'une bande d'absorption du côté du spectre visible.

Pour les autres corps la longueur d'onde d'absorption s'éloigne du visible dans l'ultra-violet avec la diminution de la valeur du δ .

Comme l'erreur absolue de la valeur avec laquelle on déter-

⁽¹⁾ LOWRY, *Journ. Chem. Soc.*, **105** (1914), p. 81.

mine δ est 0,01 on voit que la valeur de λ_0^2 que l'on peut calculer à partir des mesures de δ n'est connue qu'avec une précision médiocre.

Les mesures expérimentales d'absorption manquent pour pouvoir les comparer avec celles que l'on peut ainsi prévoir à l'aide des mesures de rotation magnétiques.

Calcul de la constante de Verdet Λ en fonction des réfractivités atomiques. — Nous avons supposé jusqu'à présent l'équivalence de tous les électrons dans une molécule. Or, cette hypothèse qui revient à considérer un électron moyen n'est qu'une approximation assez grossière, les réfractivités atomiques présentant des différences notables. Nous serons plus près de la réalité si nous supposons que ces p électrons de la molécule se divisent en un certain nombre de groupes, les p_k électrons de chaque groupe étant considérés comme équivalents.

En supposant chacun des groupes isotropes et en négligeant leurs réactions mutuelles, on obtiendra les expressions suivantes de la réfractivité et de la constante de Verdet :

$$(R)_I = \frac{4\pi\omega e^2}{9} 3 (A_1 p_1 + A_2 p_2 + \dots A_k p_k)$$

$$(\Lambda)_I = \frac{8\pi^3 \omega e^3}{27\lambda^2} 3 (\Lambda_1^2 p_1 + \Lambda_2^2 p_2 + \dots \Lambda_k^2 p_k).$$

En considérant comme équivalents les p_k électrons d'un même atome, la réfractivité atomique correspondante sera :

$$R_k = \frac{4\pi\omega e^2}{3} A_k p_k$$

et par suite

$$[\Lambda]_M = \frac{\pi}{2\nu e \lambda^2} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \sum \frac{R_k^2}{p_k}$$

de sorte qu'on obtient l'expression de la constante de Verdet moléculaire en fonction des carrés des réfractivités atomiques.

Chaque terme en R_k représentera la réfractivité d'un atome dont les p_k électrons sont considérés comme équivalents.

Dans le cas de l'hexane, quand on tient compte de la différence des réfractivités du carbone et de l'hydrogène, l'accord entre la théorie et l'expérience est parfait sans qu'il soit nécessaire de réduire le nombre normal des électrons.

Dans le cas du noyau benzénique le nombre m des électrons de valence est réduit environ de moitié. Une telle réduction ne peut résulter de la seule différence des réfractivités atomiques. En examinant la constitution électronique de la double liaison du carbone, de Mallemann admet que cette double liaison correspondrait à 4 électrons fortement liés ; leurs mobilités n'interviennent pas dans la réfractivité totale.

Dans ce cas, il admet qu'une liaison plus rigide de 2 électrons d'un atome de carbone est corrélative d'un accroissement de mobilité des deux autres. Nous donnons ici le calcul de la constante de Verdet (évaluée ici en radians) en fonction de réfractivités atomiques dans le cas du benzène (d'après M. de Mallemann).

Benzène.

$$\text{C}_6\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} 6\text{C}_{\text{Rc}} = 6 \times 2,42 + 3 \times 1,73 = 19,71 \\ 6\text{H}_{\text{RH}} = 6 \times 1,10 = 6,60 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \frac{\text{R}_{\text{C}^2}}{p_{\text{C}}} = \frac{388,5}{12} = 32,37 \\ \frac{\text{R}_{\text{H}^2}}{p_{\text{H}}} = \frac{43,56}{6} = 7,26, \end{array}$$

donc :

$$\sum \frac{\text{R}_{\text{K}^2}}{p_{\text{K}}} = 39,63.$$

Alors :

$$10^7[\Lambda]_{\text{M}} = 15,8 \times \frac{18,14}{1,503} \times 39,63 = 7495,$$

$$\Lambda = \frac{7495}{88,2} \cdot 10^{-7} = 8,6 \times 10^{-6}.$$

Le nombre expérimental étant $8,78 \times 10^{-6}$, on voit que l'accord est bon. La grande rotation magnétique du noyau benzénique peut donc être interprétée par la différence de réfractivités atomiques de C et de H, et par l'immobilité optique relative de 12 électrons de double liaison.

J'ai essayé de calculer la constante de Verdet à l'aide des réfractivités atomiques pour trois corps organiques : le triphénylméthane, le naphthalène et le phénanthrène. Le calcul, pour chacun de ces corps est donné ci-dessous :

Triphénylméthane.

$$\lambda = 578m\mu, \quad t = 100^\circ, \quad n = 1,595, \quad d = 1,009,$$

$$\Lambda = 3,73 \times 10^{-2} \quad (\text{en minutes}),$$

$$C_{19}H_{16} \left\{ \begin{array}{l} 19CR_c = 19 \times 2,42 + 9 \times 1,73 = 61,55 \quad \frac{R_{c^2}}{p_c} = \frac{3788,4}{38} = 99,7 \\ 16HR_H = 16 \times 1,10 = 17,6 \quad \frac{R_{H^2}}{p_H} = \frac{309,76}{16} = 19,36; \end{array} \right.$$

$$10^7[\Lambda]_M = 16,32 \times 12,94 \times 119,06 = 25143,$$

$$\Lambda = \frac{25143}{241,8} \times 10^{-7} = 10,39 \times 10^{-6}.$$

La valeur mesurée pour le triphénylméthane, et donnée en radians est $\Lambda = 10,80 \times 10^{-6}$. L'accord est satisfaisant.

La rotation magnétique du triphénylméthane, qui est formé de trois noyaux benzéniques, peut être interprétée, exactement comme dans le cas du benzène, par la différence des réfractivités atomiques des atomes de carbone et d'hydrogène, et par l'immobilité optique relative des 36 électrons de double liaison.

Naphtalène.

$$\lambda = 578m\mu, \quad t = 111^\circ,5, \quad n = 1,576, \quad d = 0,951 \quad \Lambda = 4,58 \times 10^{-2}.$$

Dans le cas du naphtalène, il existe une différence de réfrangibilité entre les carbones placés en 1 et 2, et les autres carbones qui constituent le noyau naphtalénique. La sommation des réfractibilités prendra donc la forme :

$$\sum \frac{R_{K^2}}{p_K^2} = 8 \frac{R_{c^2}}{p_c} + 2 \frac{R'_{c^2}}{p'_{c'}} + 8 \frac{R_{H^2}}{p_H}.$$

On remarque que l'augmentation de réfrangibilité moléculaire pour la double liaison éthylénique qui fait la jonction des deux noyaux benzéniques devra être affecté du coefficient 2. On a alors :

$$\begin{aligned} \sum \frac{R_{K^2}}{p_K^2} &= \frac{(8 \times 2,42 + 4 \times 1,73)^2}{16} + \frac{(2 \times 2,42 + 2 \times 1,73)^2}{2} + 9,68 \\ &= 43,11 + 34,44 + 9,68 = 87,23 \end{aligned}$$

$$10^7[\Lambda]_M = 208,08 \times 87,23 = 18150,8$$

$$\Lambda = \frac{18150,8}{134,6} \cdot 10^{-7} = 13,48 \times 10^{-6}.$$

La valeur mesurée de la constante de Verdet pour le naphthalène est : (en radians) $\Delta = 13,28 \times 10^{-6}$. De même, l'accord avec la théorie est satisfaisant. La grande rotation magnétique du noyau naphthalénique est due aux réfractivités atomiques de C et de H, et à l'immobilité optique relative de 22 électrons, dont 16 appartiennent aux doubles liaisons latérales et 6 aux doubles liaisons de jonction des noyaux benzéniques.

Phénanthrène.

$$\lambda = 578m\mu, \quad t = 100, \quad n = 1,660, \quad d = 1,058, \quad \Lambda = 5,83 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \sum \frac{R_K^2}{p_K} &= 10 \frac{R_C^2}{p_C} + 4 \frac{R'_C{}^2}{p'_C} + 10 \frac{R_H^2}{p_H} \\ &= \frac{(10 \times 2,42 + 5 \times 1,73)^2}{20} + \frac{(4 \times 2,42 + 4 \times 1,73)^2}{4} + \frac{10 \times 1,21}{1} \\ &= 53,95 + 68,89 + 12,1 = 134,94 \end{aligned}$$

$$10^7[\Lambda]_H = 222,27 \times 134,94 = 29984,22$$

$$\Lambda = \frac{29984,22}{168,2} \cdot 10^{-7} = 17,8 \times 10^{-7}.$$

La valeur de la constante de Verdet du phénanthrène, mesurée en radians est $\Delta = 16,96 \times 10^{-7}$. L'erreur relative est inférieure à 5 % de la valeur théorique. Si on tient compte des difficultés des mesures (densités, indices, constantes de Verdet) peut être considéré encore comme suffisant, en première approximation.

La grande rotation magnétique du phénanthrène, qui est formé de trois noyaux benzéniques, ayant deux doubles liaisons éthyléniques communes, peut être interprétée par la différence des réfractivités atomiques des atomes de carbone et d'hydrogène et par l'immobilité optique relative des 32 électrons, dont 20, appartenant aux doubles liaisons latérales, et 12 aux doubles liaisons de jonction des 3 noyaux benzéniques.

En général, la constante de Verdet exprimée en fonction des réfractivités atomiques, qui conduit à une loi d'additivité analogue à celle qui a été établie expérimentalement par Perkin, semble se vérifier, au moins en première approximation, pour le noyau benzénique et les autres noyaux aromatiques du naphthalène et du phénanthrène.

Pour la série grasse, de Mallemann fait remarquer que la différence des réfraktivités atomiques habituellement admises, ne suffit pas à expliquer, dans tous les cas, la diminution du nombre des électrons « moyens ». Par exemple, dans le tétrachlorure de carbone, la contribution du carbone à la réfraktivité totale est petite ; la molécule CCl_4 devrait se comporter approximativement comme une association de 4 atomes de Cl, ce qui correspondrait à $p = 4 \times 7 = 28$ électrons, mais réduirait à zéro la part du carbone dans la réfraktivité moléculaire.

D'autre part, la valeur de Λ , calculée pour le cyclohexane, en tenant compte de la différence de réfraktivités de C et de H est supérieur au nombre expérimental. « Il semble », dit de Mallemann « que la considération des réfraktivités atomiques soit encore insuffisante ; il serait en outre, nécessaire de différencier, dans certains cas, les liaisons des électrons dans l'atome.

Vérification de la loi de dispersion rotatoire magnétique. — Nous avons vu que la loi de dispersion théorique, d'après la théorie de de Mallemann est représentée par la relation :

$$\Lambda = \frac{\pi}{2ve\lambda^2} \cdot \frac{(n^2 - 1)^2}{np} \left\{ \frac{M}{d} - \frac{5RT\beta_0}{3 - 4\rho} \right\}.$$

Elle est indépendante de l'anisotropie moléculaire quand tous les électrons de la molécule sont supposés équivalents ; dans le cas contraire, les conséquences déduites ne seront qu'approchées. Cette formule montre que Λ est proportionnelle à :

$$\frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda^2}.$$

D'autre part () la constante de Kerr doit être proportionnelle à la quantité

$$\frac{(n^2 - 1)^2}{n\lambda}.$$

qui est la formule d'Havelock obtenue en considérant des molécules isotropes distribuées d'une manière anisotrope.

La vérification de la formule générale de dispersion rotatoire magnétique peut se faire de deux manières : 1° directement, en remplaçant dans (12, ou 14, pages 59 et 60) les indices par leurs valeurs expérimentales ; 2° indirectement, en com-

parant une de ces formules à celle d'Havelock, ce qui conduit à l'énoncé suivant : le rapport de la constante de Verdet à la constante de Kerr doit varier en raison inverse de la longueur d'onde, ou bien : le rapport de la dispersion rotatoire magnétique à la dispersion de biréfringence électrique doit être égal au rapport inverse des longueurs d'ondes.

Il est à remarquer que la seconde méthode conduit à des résultats d'un ordre plus général que la méthode directe. En effet, la proposition précédente reste vraie quelque soit la fonction $f(n)$ par laquelle s'introduit l'indice de réfraction figurant dans l'expression de Δ et de Γ ; elle exige seulement que cette fonction soit la même dans les deux cas.

Vérifications. — Les vérifications de la loi de dispersion sont faites conformément à ce que nous venons de dire, en considérant : 1^o la dispersion rotatoire magnétique ; 2^o la dispersion de biréfringence électrique ; 3^o les indices de réfraction. La voie indirecte ne nécessite pas de mesures d'indices. Le tableau suivant, dû à de Mallemann nous montre les résultats relatifs au sulfure de carbone.

Raies $m\mu$	Disp. rot. mag. Δ		Disp. biréf. elect. Δ'		$\frac{\Delta}{\Delta'}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$
	mesurée	interpolée d. Verdet	mesurée	interpolée d. Hagenov		
546	1,142	1,14	1,08	1,085	1,058	1,059
492	1,48	1,50	1,26	1,265	1,175	1,175
436	2,02	2,05	1,54	1,53	1,342	1,325

La relation prévue théoriquement entre la dispersion magnétique et la dispersion de biréfringence électrique est donc remarquablement vérifiée dans le cas du sulfure de carbone. De même pour le camphre on a :

Raie $m\mu$	Δ (Darmois)	Δ' (de Mallemann)	$\frac{\Delta}{\Delta'}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$
546	1,125	1,06	1,061	1,059
436	1,865	1,41	1,323	1,325

Une vérification par voie directe, c'est-à-dire en remplaçant dans (12) et (14) les indices par leurs valeurs expérimentales, a été faite par de Mallemann dans le cas de l'eau, dont la dispersion magnétique a été très soigneusement mesurée par Verdet et plus récemment par Siertsema. On constate que la loi théorique est néanmoins légèrement en défaut pour l'extrémité violette du spectre. Le même écart s'observe dans le cas du sulfure de carbone.

J'ai cherché à vérifier la loi de dispersion magnétique par voie indirecte, en opérant sur deux corps organiques fondus : le β -méthyl-naphtalène et le phénanthrène.

Comme Cotton et Mouton, Skinner et Mc. Comb ont montré que les dispersions sont sensiblement les mêmes pour les biréfringences magnétiques que pour les biréfringences de Kerr ; on peut donc calculer des valeurs des rapports de $\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$ et $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ en partant de nos mesures de biréfringences, qu'il suffirait de multiplier par les rapports $\frac{\lambda_j}{\lambda_v}$ ou $\frac{\lambda_j}{\lambda_i}$ des longueurs d'onde. On trouve ainsi pour le β -méthyl-naphtalène pour $\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$ 1,13 calculé au lieu de 1,15 mesuré et pour $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ 1,98 calculé au lieu de 2,16 mesuré ; pour le phénanthrène on trouve pour $\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$ 1,14 calculé au lieu de 1,16 mesuré et pour $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ 2,05 calculé, au lieu de 2,29 mesuré.

Les résultats sont compris aussi dans le tableau suivant :

Raies nat.	Disp. rot. mag. Δ	Disp. biréf. mag. Δ'	$\frac{\Delta}{\Delta'}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$
β -méthyl-naphtalène				
578	1	1	—	—
546	1,15	1,07	1,07	1,057
436	2,16	1,44	1,50	1,325
phénanthrène				
578	1	1	—	—
546	1,16	1,075	1,079	1,057
436	2,29	1,48	1,547	1,325

L'expérience montre que la loi théorique est en défaut ; les écarts augmentant vers l'extrémité violette du spectre et il est même probable qu'ils s'amplifieraient encore dans l'ultra-violet. Pour cette région, de Mallemann croit que la théorie devrait être complétée par l'introduction des termes d'absorption.

Il avait déjà signalé lui-même un corps pour lequel cet écart est notable dans le spectre visible. C'est la créosote qui, d'après Verdet, possède une dispersion magnétique exceptionnellement forte.

Les spectres d'absorption présentent une variation des positions des maxima des bandes quand on passe d'un corps simple à d'autres plus complexes. Ainsi Victor Henri ⁽¹⁾ donne pour le benzène la position du maximum vers 2550 Å ; pour le naphthalène vers 2740 Å ; pour l'anthracène vers 3755 Å et pour le phénanthrène vers 3650 Å. Tous ces corps ont été étudiés en solutions dans l'hexane. D'autre part Laszlo ⁽²⁾ observe, en travaillant sur les vapeurs, que l'introduction du CH₃ produit dans la molécule de naphthalène un déplacement du spectre vers le rouge. Cela correspond peut-être au fait que le rapport $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ se trouve plus grand pour le β -méthyl-naphthalène (2,16) et surtout pour l' α -méthyl-naphthalène (2,21) que pour le naphthalène (2,15). Toutes ces constatations montrent que la présence et la position des bandes d'absorption dans l'ultra-violet devrait être en étroite liaison avec la dispersion rotatoire magnétique. L'étude expérimentale des bandes d'absorption dans cette région du spectre s'impose, et on sera conduit à compléter la théorie par l'introduction de termes supplémentaires.

Variation de la constante de Verdet avec la température ; l'invariant de rotation magnétique. — La formule (10) de la théorie de de Mallemann montre que l'expression $\frac{\Lambda n}{d(n^2 + 2)^2}$, où Λ désigne la constante de Verdet, n et d , l'indice de réfraction et la densité d'une substance donnée, doit être indépendante de l'état physique ; le champ intérieur prend alors la

⁽¹⁾ *Etudes de Photochimie*, Gauthier-Villars, 1919, p. 128.

⁽²⁾ *C. R.*, 180, 1925, p. 203.

forme de Lorentz ($\sigma = \frac{1}{3}$). Si l'on veut avoir une expression qui ne dépende pas de la loi particulière du champ intérieur (en écrivant la formule de réfraction avec le coefficient spécifique σ , qui s'élimine) alors on peut, dans tous les cas, remplacer l'expression précédente par $\frac{\Lambda n d}{(n^2 - 1)^2}$.

La loi de variation de la constante de Verdet avec la température, la pression, ou les changements d'état physique est donc générale, sans restrictions relatives à l'équivalence des différents électrons ou atomes, la théorie de de Malleman ne s'appliquant qu'à des molécules rigides et indépendantes.

Les données actuellement existantes permettraient une vérification numérique pour l'eau et pour le sulfure de carbone. La variation thermique de la constante de Verdet de l'eau est anormale et sa valeur ne paraît pas conciliable avec l'idée de molécules simples. L'association des molécules d'eau liquide d'ailleurs est prouvée aussi par des raisons d'ordre divers.

Nous donnerons donc seulement les résultats dans le cas du sulfure de carbone.

température	n	d	$\frac{(n^2 - 1)^2}{nd}$	$\Lambda \cdot 10^5$	$\frac{\Lambda nd}{(n^2 - 1)^2} 10^5$
Sulfure de carbone					
0	1,644	1,290	1,368	4347	3177
20	1,628	1,261	1,327	4200	3165
40	1,612	1,232	1,285	4053	3154

La variation, bien que systématique, est inférieure à 1 % et ne dépasse pas la limite de précision des expériences. Dans le même intervalle, la variation de la rotation spécifique est supérieure à 2 %.

J'ai cherché à vérifier la constance de cette expression dans le cas de quelques substances organiques rendues liquides par fusion. Le tableau suivant donne pour diverses températures les valeurs de l'expression $\frac{\Lambda n d}{(n^2 - 1)^2}$.

t	n	d	$\frac{(n^2 - 1)^2}{nd}$	$\Lambda \cdot 10^4$	$\frac{\Lambda nd}{(n^2 - 1)^2} \cdot 10^4$
naphtalène					
83,5	1,5917	0,969	1,524	469	307
111,5	1,5760	0,951	1,469	458	311
125	1,5695	0,941	1,449	450	309
165	1,5467	0,912	1,370	428	311
188	1,5330	0,889	1,337	412	308
β -méthylnaphtalène					
34	1,6056	0,966	1,602	451	281
49	1,5997	0,960	1,584	445	281
78,5	1,5864	0,949	1,524	436	282
111,7	1,5695	0,932	1,461	420	286
142,5	1,5510	0,912	1,395	406	289
174	1,5286	0,883	1,318	390	294
triphénylméthane					
100	1,5950	1,009	1,479	373	252
120	1,5865	0,996	1,456	364	250
140	1,5775	0,983	1,427	362	253
160	1,5680	0,969	1,399	352	252
180	1,5580	0,954	1,370	349	254
phénanthrène					
100	1,6600	1,058	1,753	582	331
130	1,6500	1,046	1,718	569	330
150	1,6395	1,031	1,682	556	330
170	1,6291	1,018	1,648	544	330

Le tableau montre que dans le cas du β -méthylnaphtalène, la valeur de l'invariant croît nettement quand la température s'élève, mais que pour les 3 autres cas elle se maintient constante à 2 % près.

Une conséquence immédiate qu'on peut tirer des mesures portant sur l'invariant de rotation magnétique, d'après la théorie de de Mallemann, est que les phénomènes d'association ou de déformation moléculaire, qui ne sont pas considérés dans cette théorie, semblent ne pas jouer un rôle important pour les corps étudiés plus haut. Les écarts obtenus, vu les difficultés expérimentales, sont petites, même dans le cas du β -méthylnaphtalène, où l'écart monte jusqu'à 5 % pour un intervalle de température de 140 degrés. En première approximation, on peut dire que la constance de cet invariant de rotation magnétique se trouve donc vérifiée dans le cas des substances organiques fondues.

Etude expérimentale de la polarisation rotatoire magnétique de quelques homologues supérieurs des acides organiques gras. — Perkin, en étudiant les relations additives du pouvoir rotatoire magnétique des séries homologues, a énoncé la loi suivante :

Dans une série homologue quelconque (chaîne non-ramifiée) le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de deux termes consécutifs diffère d'une quantité constante égale à 1,023, si l'on prend comme unité le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de l'eau.

t	α	ρ_s	Λ	Λ_s
acide décanoïque				
46°	8	0,974	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-2}$
55°	7,93	0,965	1,31	1,51
81°	7,73	0,939	1,27	1,51
100°	7,59	0,929	1,26	1,51
128°	7,37	0,902	1,25	1,51
acide laurique				
50°	8,17	0,994	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$
85°	7,90	0,959	1,30	1,55
105°	7,74	0,939	1,28	1,55
142°5	7,45	0,911	1,24	1,55
155°	7,35	0,894	1,21	1,55
acide myristique				
64°	8,17	0,994	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-2}$
92°	7,95	0,964	1,31	1,57
120°	7,74	0,938	1,28	1,57
137°	7,60	0,930	1,26	1,57
164°	7,40	0,905	1,23	1,57
acide palmitique				
68°	8,20	0,997	$1,36 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-2}$
89°	8,05	0,978	1,33	1,59
100°	7,96	0,966	1,31	1,59
125°	7,78	0,952	1,29	1,59
153°	7,56	0,925	1,26	1,59
acide stéarique				
74°	8,22	1	$1,36 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$
83°	8,08	0,981	1,33	1,60
120°	7,88	0,955	1,30	1,60
144°	7,69	0,941	1,27	1,60
164°	7,54	0,922	1,25	1,60

Afin de voir si cette loi se vérifie toujours, j'ai étudié aussi du point de vue de la dispersion et de la variation avec la température la polarisation rotatoire magnétique de cinq acides gras homologues, ayant comme raison d'homologie C_2H_4 , savoir : les acides décanoïque, laurique, myristique, palmitique et stéarique ⁽¹⁾.

En gardant toujours pour les colonnes suivantes les mêmes significations que pour les dérivés aromatiques étudiés, nous donnons dans les tableaux suivants les valeurs obtenues pour ces acides gras ($\lambda = 578 \text{ m}\mu$).

Les rapports $\frac{\Lambda}{d}$ restent constants pour chaque corps.

En ce qui concerne la dispersion, j'ai trouvé pour tous les corps étudiés les valeurs suivantes :

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,13 \quad \text{et} \quad \frac{\alpha_i}{\alpha_j} = 1,85.$$

Les courbes de variation avec la température peuvent être représentées par cinq droites parallèles qui se rapprochent les unes des autres lorsque le poids moléculaire croît.

Le diagramme suivant montre la variation de la constante de Verdet de ces acides gras en fonction de la température.

Dans le tableau suivant nous donnons, pour la température de 100 degrés, dans une colonne, la valeur de la constante spécifique Λ_s de chaque substance, dans l'autre, les rotations magnétiques moléculaires M , calculées d'après la formule de Perkin, $M = \frac{\alpha m d}{a d \mu}$ où a représente la rotation magnétique de l'eau à 20°, dans les mêmes conditions d'expérience, m et d le poids moléculaire et la densité de chaque substance à 100° C, et μ et δ , celles de l'eau à 20° C.

	Symbole	Λ_s	M	Différence
Ac. decanoïque ..	$C_{10}H_{20}O_2$	$1,51 \times 10^{-2}$	10,57	$2,06 = 2 \times 1,03$
» laurique....	$C_{12}H_{24}O_2$	1,55	12,63	$2,03 = 2 \times 1,01$
» myristique ..	$C_{14}H_{28}O_2$	1,57	14,66	$2,04 = 2 \times 1$
» palmitique ..	$C_{16}H_{32}O_2$	1,59	16,67	$2,04 = 2 \times 1,02$
» stéarique....	$C_{18}H_{36}O_2$	1,60	18,65	$2,04 = 2 \times 1,02$

(1) Tous les acides ont été mis à ma disposition avec une grande obligeance par M. Charles BOUHER, Maître de Conférence à Montpellier, ce dont je lui suis très reconnaissant.

Le tableau suivant représente les rotations moléculaires (M_e) de quelques acides données par Perkin. La colonne Δ

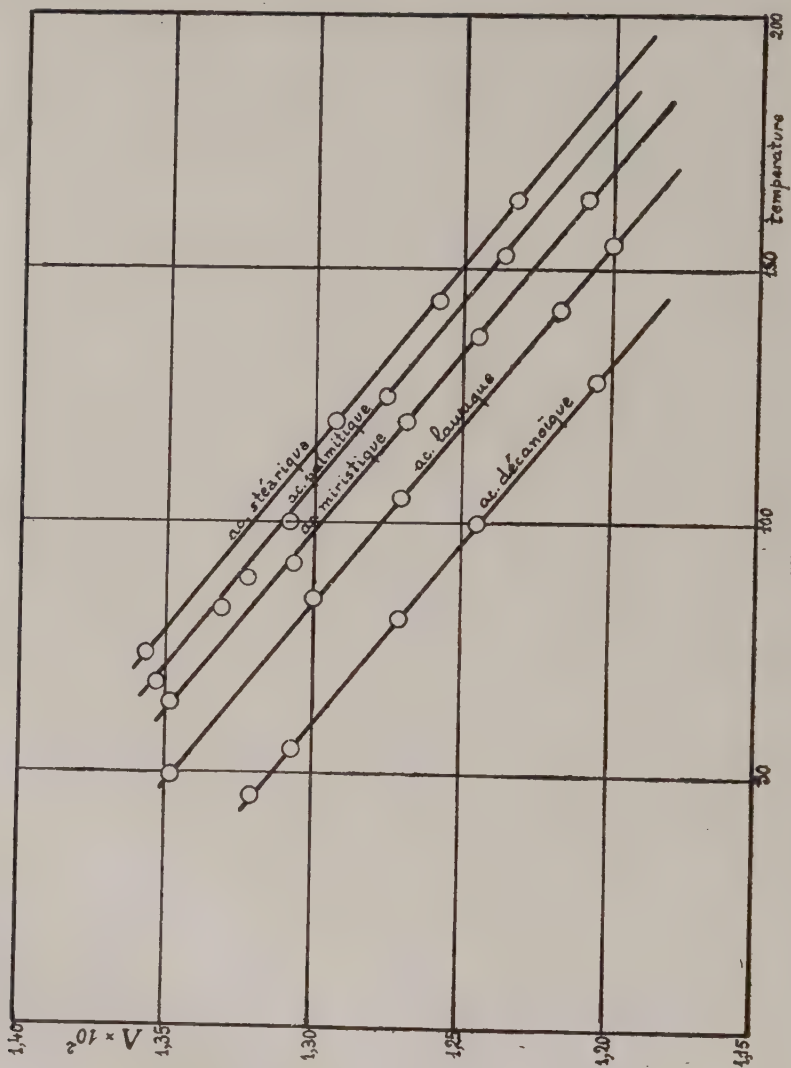


Fig. 14.

montre la croissance de la rotation moléculaire causée par l'addition du CH_2 au composé précédent ; la colonne S, la constante de série.

Substance	Diff. en comp.	M_t	Δ	S
Ac. formique		1,671		(0,648)
» acétique	CH ₂	2,525	0,854	(0,479)
» propionique	CH ₂	3,462	0,937	0,393
» butyrique	CH ₂	4,472	1,010	0,380
» valérianique	CH ₂	5,513	1,041	0,398
» œnanthylique	2CH ₂	7,552	2 + 1,019	0,391
» caprylique.....	CH ₂	8,565	1,013	0,381
» pelargonique.....	CH ₂	9,590	1,025	0,383

La valeur de la température dans les expériences de Perkin varie entre 10° et 21°.

Le premier de ces tableaux montre que la raison de la progression décroît d'une façon faible mais systématique. La loi de Perkin, d'après laquelle dans une série homologue quelconque le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de deux termes consécutifs diffère d'une quantité constante égale à 1,023 si l'on prend comme unité le pouvoir rotatoire magnétique de l'eau, *n'est donc vérifiée qu'en première approximation* et des écarts systématiques apparaissent pour les termes supérieurs de l'homologie.

Il y a ici une différence entre le pouvoir rotatoire moléculaire magnétique et naturel. On sait que le dernier tend dans chaque série vers une limite constante (règle de Tschugaeff) ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ L. TSCHUGAEFF, *Ber.* **31** (1898), pp. 360 et 1775.

CHAPITRE VI

EFFET ANTAGONISTE DE QUELQUES RADICAUX GREFFÉS SUR LE NOYAU NAPHTALÉNIQUE AU POINT DE VUE DE LEUR INFLUENCE SUR LA ROTATION ET LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DU NOYAU

Dans ce qui suit, je cherche à comparer l'effet de différents radicaux greffés sur le noyau naphthalénique, au point de vue de leur influence sur la rotation et la biréfringence magnétique de la molécule.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus. Les nombres de la colonne ρ , représentent les rapports des rotations magnétiques de substances étudiées à la température uniforme de 150°, à la rotation magnétique de l'eau à 20°, dans la même cuve et avec le même champ magnétique ; celles de la colonne ρ_s représentent les rapports de ces nombres à leurs densités respectives. Les nombres de la troisième colonne, b , représentent les rapports des biréfringences magnétiques de mêmes substances étudiées à la température voisine de 20° (valeurs obtenues par extrapolation) à la biréfringence magnétique du nitrobenzène à 20° dans la même cuve et avec le même champ magnétique ; enfin b_s représentent les rapports de ces nombres à leurs densités respectives.

	Valeurs de			
	ρ	ρ^s	b	b_s
Naphtalène	3,22	3,48	1,06	0,98
α -méthylnaphtalène	3,08	3,38	0,76	0,74
β -méthylnaphtalène	2,96	3,17	1,16	1,02
α -bromonaphtalène	3,48	2,68	0,98	0,66
α -chloronaphtalène	3,19	3,00	1,08	0,90
α -nitronaphtalène	2,47	2,16	2,21	1,66
α -naphtonitrile	2,91	2,87	1,94	1,70
β -naphtonitrile	3,03	2,98	2,48	2,25
Dinitronaphtalène 1/8	2,18	1,68	—	—
α -naphtylamine	4,54	4,42	—	—
β -naphtol	3,48	3,41	0,84	0,69

Nous avons vu, dans un chapitre précédent, que MM. Cotton et Mouton ont classé les groupes monosubstitués au noyau benzénique en deux parties : groupements additifs, ceux de la forme NO_2 , CN , CH_3 , etc., qui ont comme effet l'accroissement de la biréfringence spécifique du noyau, et groupements négatifs, ceux de la forme NH_2 , Cl , Br , J , etc. qui font décroître cette biréfringence.

Perkin, en mesurant les rotations magnétiques des substances organiques, divise ces groupements, au point de vue de leurs influences sur les noyaux des substances aromatiques, en deux classes : ceux qui font croître l'anomalie du noyau et ceux qui le font décroître. Comme exemple du premier type, Perkin cite les groupes non-saturés : NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, C_6H_5 , OCH_3 et le groupe éthylénique ; comme exemple du second type, l'anomalie du noyau benzénique est réduite par la présence des groupes Cl , NO_2 , CN , CH_3 et CO .

Le tableau ci-dessus montre que les influences des radicaux sur le noyau naphtalénique se manifestent pour les deux phénomènes conformément aux classifications de Cotton-Mouton et de Perkin. Il existe tout de même une exception. Le radical CH_3 vis-à-vis du noyau naphtalénique peut jouer des rôles opposés au point de vue de la biréfringence magnétique. Il est additif pour la position β et soustractif pour l' α . Cela prouve que la contribution de ce radical à la biréfringence magnétique du noyau naphtalénique ne s'exerce pas seulement par la charge électrique spécifique relative à ce radical, mais aussi

par la position qu'il occupe dans la molécule, ce qui a pour effet de modifier son moment d'inertie. Cela constitue aussi un critère différentiel des deux phénomènes dont il s'agit.

Le tableau nous montre en outre l'effet antagoniste des radicaux NO_2 , CN et CH_3 (position β) pour les deux phénomènes dans le cas du noyau naphthalénique. Cet effet on le constate aussi par simple comparaison des tableaux de classification de radicaux indiqués plus haut ; nous ne faisons que rapprocher ces constatations de MM. Cotton-Mouton pour le noyau benzénique et de Perkin pour les aromatiques en général, et de les étendre dans le cas du noyau naphthalénique en utilisant nos mesures.

Pour le moment la tentative d'une explication du rôle des différents radicaux greffés sur les noyaux benzénique et naphthalénique sera hasardeuse, étant donné d'abord l'insuffisance de mesures et puis la nature toute différente attribuée à ces deux phénomènes : la biréfringence magnétique étant de nature moléculaire et la polarisation rotatoire magnétique de nature atomique.

Comparaison des rapports de dispersion des deux phénomènes

Le tableau suivant montre une étude comparative de la dispersion rotatoire magnétique et de la biréfringence magnétique effectuée sur trois corps aromatiques choisis respectivement à noyau benzénique, naphthalénique et phénanthrénique (plusieurs noyaux benzéniques) le : nitrobenzène, le β -méthyl-naphtalène et le phénanthrène.

	Dispersion rotatoire magnétique		Dispersion de biréfringence magnétique	
	$\frac{\alpha_\nu}{\alpha_j}$	$\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$	$\frac{\beta_\nu}{\beta_j}$	$\frac{\beta_i}{\beta_j}$
Nitrobenzène	1,13	1,78	1,08	1,47
β -méthyl-naphtalène	1,15	2,16	1,07	1,44
Phénanthrène	1,16	2,29	1,07 _s	1,48

Le tableau montre de grandes variations du rapport $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$. Au contraire, le rapport correspondant $\frac{\beta_i}{\beta_j}$ des biréfringences magnétiques reste à peu près constant.

Nous nous contenterons de signaler la différence profonde qui existe entre ces deux dispersions et que nos mesures mettent ainsi nettement en évidence. Pour les expliquer, il faudrait sans doute faire aussi des mesures au voisinage des bandes d'absorption : de telles mesures près des bandes — comme dans le cas de la biréfringence électrique — font encore défaut presque complètement et notre travail, croyons-nous, souligne l'intérêt qu'elles présenteraient.

RÉSUMÉ DU TRAVAIL

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous résumons le travail exposé plus haut, en divisant les résultats en deux parties : apport expérimental et conclusions déduites des mesures.

A. Nous avons réalisé des dispositifs expérimentaux comprenant dans chaque cas, une cuve, un système de chauffage et un procédé de mesures de température pour les études suivantes :

- a) l'étude de la biréfringence magnétique des substances organiques rendues liquides par fusion ;
- b) l'étude de leur rotation magnétique ;
- c) la mesure de leur indice de réfraction, dispositif basé sur la méthode de minimum de déviation, préconisée par Morton Masius et W. Lawton.

B. **Biréfringence magnétique.** — L'étude des corps composés de plusieurs noyaux benzéniques met en évidence une grande augmentation de la biréfringence magnétique lorsqu'on passe du benzène au naphthalène et au phénanthrène qui ont 2 et 3 noyaux benzéniques dans leurs molécules.

L'influence de quelques radicaux sur la biréfringence spécifique des dérivés du naphthalène est la même que celle trouvée par MM. Cotton et Mouton dans le cas du noyau benzénique. Les radicaux NO_2 , CN , CH_3 sont additifs. Le radical CH_3 fait exception lorsqu'il est placé dans la position α ; il diminue alors la biréfringence spécifique du naphthalène. Cela prouve que la contribution de ce radical à la biréfringence magnétique du noyau naphthalénique ne s'exerce pas seule-

ment par la charge électrique spécifique de ce radical, mais aussi par la position qu'il occupe dans la molécule, ce qui a pour effet la modification de son moment d'inertie.

L'anisotropie magnétique de la molécule de naphthalène $\frac{C'}{A}$, calculée d'après la formule de Ramanadham, a été trouvé égale à 2,41 supérieure à celle du benzène (2,10).

Les graphiques représentant les variations de la biréfringence magnétique (valeurs de C_m) avec la température, sont en général des lignes courbes tournant leurs convexités vers l'axe des températures (naphthalène, β -méthyl-naphtalène, α et β -naphtonitrile et α -nitronaphtalène). Dans le cas du phénol et du phénanthrène, on peut les assimiler à des droites (dans les régions étudiées).

Contrairement à ce qui a lieu pour les autres corps étudiés, le diphenyle a une biréfringence magnétique qui ne varie pas avec la température ; mais, sur le même corps, comme sur le triphénylméthane et sur le benzyle on a constaté un changement de l'angle de biréfringence avec le temps de chauffe.

La mesure de la constante K de température de la biréfringence magnétique pour le naphthalène, le β -méthyl-naphtalène et le phénanthrène a montré que pour les températures pas trop différentes de celles du point de fusion, K reste constant. Pour des températures supérieures et dans le cas du naphthalène, K croît. Cela rapproche les variations de K des variations d'anisotropie optique obtenues par Ramashandra Rao sur quelques corps organiques.

Les constantes spécifiques de biréfringence magnétique accusent, pour tous les corps aromatiques étudiés, une diminution avec la température, comme la théorie de l'orientation le fait prévoir. Cette diminution, pour un intervalle de température donné, est plus petite que celle des constantes de Cotton et Mouton qui se rapportent à l'unité d'épaisseur.

La dispersion de biréfringence magnétique pour le β -méthyl-naphtalène et le phénanthrène ne diffère pas beaucoup de celle du nitrobenzène. Le rapport $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ de biréfringence magnétique est à peu près le même pour les trois corps.

La constante d'Havelock subit une diminution de plus en plus grande à mesure qu'on passe du noyau benzénique au noyau naphthalénique et de celui-ci au noyau phénanthrénique.

Rotation magnétique. — L'étude expérimentale des rotations magnétiques a été entreprise sur une série homologue d'acides gras et sur quelques dérivés du naphthalène. En outre on a étendu l'étude à quelques noyaux intéressants et plus compliqués (triphénylméthane, phénanthrène, etc.).

La loi de Perkin, d'après laquelle dans une série homologue quelconque le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de deux termes consécutifs diffère d'une quantité constante égale à 1,023 (si l'on prend comme unité le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire de l'eau) n'est vérifiée qu'en première approximation et des écarts systématiques apparaissent pour les termes supérieurs d'homologie.

Si on étudie les rotations magnétiques spécifiques des corps aromatiques, on constate que l'introduction des radicaux NO_2 , CN , CH_3 diminue les rotations magnétiques spécifiques du noyau, d'accord avec les règles de Perkin, tandis qu'elle augmente les biréfringences spécifiques.

Les courbes de variations avec la température de la constante de Verdet montrent nettement pour quelques cas (naphthalène, α et β -méthyl-naphthalène, α -nitronaphthalène) une faible concavité vers l'axe des températures ; c'est le contraire de ce que nous avons obtenu en étudiant pour les mêmes corps la variation thermique de la biréfringence magnétique (C_m). Dans d'autres cas les courbes se rapprochent de droites, comme dans le cas de la biréfringence magnétique.

Les constantes de rotation magnétique spécifique des 5 acides gras (chaines saturées) étudiés, restent les mêmes, dans les limites des erreurs d'expérience quand la température change. Au contraire, les constantes spécifiques de rotation magnétique des corps aromatiques diminuent avec la température, quoique moins vite que les constantes de Verdet.

On a essayé de voir l'influence du temps de chauffe sur la variation de l'angle de rotation magnétique du benzyle. Contrairement à ce que nous avons constaté pour le même corps dans le cas de la biréfringence magnétique, les valeurs de la rotation ne semblent pas dépendre du temps pendant lequel la substance a été maintenue à une température élevée. La biréfringence magnétique constitue donc un moyen physique de se rendre compte du changement de structure moléculaire.

La valeur du rapport de dispersion de rotation magnétique

$\frac{\alpha_i}{\alpha_v}$ dépasse pour tous les corps étudiés, la plus grande valeur connue jusqu'à présent, 1,73.

La dispersion rotatoire magnétique augmente beaucoup avec la complexité du noyau, ce qui la différencie de la dispersion de la biréfringence magnétique.

La loi de dispersion magnétique, à laquelle conduit la théorie de de Mallemann, en admettant que la dispersion de biréfringence électrique est la même que celle magnétique pour tous les corps, est en défaut dans le cas du β -méthyl-naphtalène et du phénanthrène ; les écarts augmentent vers l'extrémité violette du spectre. Pour cette région, de Mallemann croit que la théorie devrait être complétée par l'introduction de termes supplémentaires d'absorption.

L'étude de la variation du rapport de dispersion rotatoire magnétique $\frac{\alpha_i}{\alpha_j}$ faite sur l' α -méthyl-naphtalène pour 2 températures bien différentes (d'env. 140° écart) a montré la diminution de la valeur de ce rapport quand la température augmente.

La constante de Verdet peut être exprimée en fonction des réfractivités atomiques par une loi d'additivité, analogue à celle établie expérimentalement par Perkin. Cette relation semble se vérifier, au moins en première approximation pour le naphthalène, le triphénylméthane et le phénanthrène.

L'expression $\frac{\Lambda dn}{(n^2 - 1)^2}$ qui constitue l'invariant de rotation magnétique, d'après la théorie de de Mallemann, se trouve vérifiée dans les cas du naphthalène, triphénylméthane et phénanthrène et avec un écart de 5 % (pour un intervalle de température de 140°) pour le β -méthyl-naphtalène.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

THÉORIE DE W. KUHN POUR L'EXPLICATION DU POUVOIR ROTATOIRE NATUREL

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Mai 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
C. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES DU MÊME AUTEUR

- 1) Contributions à l'étude de la constante diélectrique des solutions (*Thèse de doctorat*, 1929, en roumain).
 - 2) Biréfringence magnétique des substances organiques rendues liquides par fusion (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. **190**, p. 757, 1930).
 - 3) Biréfringence magnétique du phénol, du naphtalène et du phénanthène rendus liquides par fusion (*Comptes rendus A. S.*, t. **191**, p. 486, 1930).
 - 4) Polarisation rotatoire magnétique de substances organiques fondues (*Comptes rendus A. S.*, t. **191**, p. 1316, 1930).
 - 5) Sur la polarisation rotatoire magnétique de quelques homologues supérieurs des acides organiques gras (*Comptes rendus A. S.*, t. **192**, p. 676, 1931).
 - 6) Sur la polarisation rotatoire naturelle et magnétique de quelques composés organiques étudiés à l'état liquide (*Comptes rendus A. S.*, t. **192**, p. 1218, 1931).
 - 7) Sur l'invariant de rotation magnétique de quelques substances organiques fondues (*Comptes rendus A. S.*, t. **193**, p. 161, 1931).
 - 8) Variation avec la température de la biréfringence magnétique de quelques dérivés aromatiques rendus liquides par fusion (*Comptes rendus A. S.*, t. **194**, p. 270, 1932).
 - 9) Sur la variation de la constante de température de la biréfringence magnétique et de la constante d'Havelock pour quelques substances organiques fondues (*Comptes rendus A. S.*, t. **194**, p. 863, 1932).
 - 10) Influence des substitutions sur la rotation et la biréfringence magnétique des dérivés du naphtalène ; comparaison des dispersions de rotation et de biréfringence magnétique (*Comptes rendus A. S.*, t. **194**, p. 1227, 1932).
 - 11) L'influence de la température sur la dispersion rotatoire naturelle et magnétique de trois pinènes (*Comptes rendus A. S.*, t. **194**, p. 2136, 1932).
 - 12) Sur un double potentiomètre pour la mesure des températures (*Bulletin de la Section Scientifique de l'Académie Roumaine*, nos 3-5, p. 87. 1931).
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE

L'effet Cotton-Mouton.....	5
<i>Théories de la birefringence magnétique des liquides purs.....</i>	6
Théorie de l'orientation	6
Théorie de Raman-Krishnan	9
<i>Biréfringence magnétique des substances organiques fondues</i>	10

CHAPITRE II

MESURE DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES FONDUES

Théorie de la méthode.....	12
Disposition des appareils.....	13
Cuves et système de chauffage	15
Réglage du faisceau lumineux	17
Sensibilité. Causes d'erreur	18

CHAPITRE III

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. MESURES

Mesure de densité des substances organiques fondues.....	24
Résultats des mesures de biréfringence magnétique sur quelques substances organiques fondues.....	25

La variation de la constante de température de la biréfringence magnétique	32
La variation de la constante d'Havelock	34
Calcul de l'anisotropie magnétique de la molécule de naphthalène..	35

CHAPITRE IV

**CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA BIRÉFRINGENCE
MAGNÉTIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES. VARIATION
AVEC LA TEMPÉRATURE**

Variation avec la longueur d'onde	42
Rapports avec la constitution chimique	43

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE ET CONSTITUTION CHIMIQUE

CHAPITRE II

**THÉORIES CLASSIQUES DE LA POLARISATION ROTATOIRE
MAGNÉTIQUE**

Théorie moléculaire de la polarisation rotatoire magnétique (de Malle- mann)	56
---	----

CHAPITRE III

**MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE
DES SUBSTANCES ORGANIQUES FONDUES. APPAREILS DE MESURE**

Topographie du champ magnétique	64
Cuves employées	66
Dispositif optique	68
Précision de mesures.....	70
Mesure des indices de réfraction des substances organiques fondues	72

CHAPITRE IV

**MESURE DE LA ROTATION MAGNÉTIQUE SUR LES SUBSTANCES
ORGANIQUES FONDUES**

CHAPITRE V

**CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA ROTATION MAGNÉ-
TIQUE DES SUBSTANCES ORGANIQUES**

Variation avec la température.....	92
Variation avec la longueur d'onde	94

TABLE DES MATIÈRES 123

Calcul de la constante de Verdet en fonction de réfractivités atomiques	96
Vérification de la loi de dispersion rotatoire magnétique.....	100
L'invariant de rotation magnétique	103
Etude expérimentale de la polarisation rotatoire magnétique de quelques homologues supérieurs des acides organiques gras.....	106

CHAPITRE VI

EFFET ANTAGONISTE DE QUELQUES RADICAUX GREFFÉS
SUR LE NOYAU NAPHTALÉNIQUE

<i>Résumé du travail. Conclusions générales.....</i>	114
--	-----

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 30 JUIN 1932, PAR
LES PRESSES MODERNES
45, RUE DE MAUBEUGE, PARIS

